Die Absorptionsspektren einiger verflüssigter Gase im Ultraviolett.

Von

Dr. Leon Ciechomski.

Die Absorptionsspektren einiger verflüssigter Gase im Ultraviolett.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

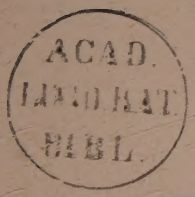
zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Leon Ciechomski

dipl. Ingenieur.



Freiburg (Schweiz)

St. Paulus-Druckerei

—

1910

Koledze

Józefowi Dzierzbickiemu

Autor.

Vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Freiburg in der Schweiz ausgeführt.

Es sei mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. J. von Kowalski an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für das immerwährende Interesse an dieser Arbeit und für das mir stets erwiesene Wohlwollen.

Auch Herrn Dr. P. Joye und Herrn Dr. A. Schnerr spreche ich für die vielfachen wertvollen Ratschläge meinen wärmsten Dank aus.

I. Einleitung.

Seit längerer Zeit beschäftigt man sich mit den Untersuchungen der Lichtabsorption im ganzen Spektralgebiet vom Ultrarot bis zu den brechbarsten Wellenlängen, und sucht nach Theorien, die uns ein Bild dieses Phänomens geben könnten.

Unter den bis jetzt aufgestellten Theorien lassen sich zwei Richtungen verfolgen: die eine sucht nach Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren und der chemischen Zusammensetzung bezw. der chemischen Konstitution, die andere ist mehr physikalischer Natur — sie sucht nach Gesetzen ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter der Stoffe.

Obgleich nun nach der ersten Richtung hin schon zahlreiche Untersuchungen ausgeführt worden sind, ist es jedoch noch nicht gelungen, Gesetze von allgemeiner Gültigkeit aufzustellen; allerdings ist eine Anzahl von Regelmäßigkeiten gefunden worden. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich darin, daß zur Untersuchung meistenteils mehr oder weniger komplizierte Verbindungen gelangten, welche kein günstiges Ausgangsmaterial für derartige Beobachtungen bilden. Wenn auch die Resultate der zweiten Richtung im Vergleich zum angesammelten Material gering sind, so scheint dies daran zu liegen, daß sich die Absorptionsuntersuchungen für

sehr wenige Körper über das ganze Spektrumgebiet erstrecken, was sich durch die Schwierigkeit der Untersuchungen im Ultrarot und Ultraviolett erklären läßt. Andernfalls ist ein großer Teil des vorhandenen Materials aus sogleich auszuführenden Gründen wertlos und müßte von neuem durchgearbeitet werden, um theoretischen Bearbeitungen zur Grundlage dienen zu können. Wie bekannt, hängt das Absorptionsspektrum eines Körpers im allgemeinen von seiner physikalischen Beschaffenheit ab ; es wird also beeinflußt von dem Aggregatzustande, von der Temperatur, von der Dichte und, wenn es eine Lösung ist, von der Konzentration und dem Lösungsmittel ; sogar die Schichtdicke und die benutzte Lichtquelle können auf das Aussehen des Spektrums einen Einfluß haben.

Dieser Veränderlichkeit der Absorptionsspektren müssen wir wohl zum Teil die sich in der Literatur vorfindenden, von einander abweichenden Angaben verschiedener Forscher zuschreiben. Ein Absorptionsspektrum kann nur dann als Charakteristikum des betreffenden Körpers betrachtet werden, wenn auch die Bedingungen angegeben sind, unter denen es beobachtet wurde.

Bis jetzt wurden verflüssigte Gase auf Lichtabsorption im ultravioletten Spektralbezirk der experimentellen Schwierigkeiten wegen noch nicht untersucht [1].

Der vorliegenden Arbeit liegen nun diese Untersuchungen zugrunde, und zwar wurden die Spektren

[1] Die von E. Ladenburg und E. Lehmann unternommene Absorptionsuntersuchung des flüssigen Ozons wurde in einem Gefäß aus Uviolglas ausgeführt ; sie bezieht sich also nicht auf das ganze ultraviolette Spektrum. Siehe Berichte der D. Phys. Ges., S. 125 (1906).

der Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Chlor, sowie der Verbindungen Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Schwefeldioxyd studiert und sodann mit den schon vorhandenen Angaben, die sich auf den Gaszustand oder auf Lösungen beziehen, verglichen.

II. Versuchsanordnung.

1. Der Spektrograph.

Anfangs hatte ich die Absicht, mich eines Spektrographen von der Firma Schmidt und Haensch mit achromatisierter Quarzoptik zu bedienen. Jedoch nach der Justierung des Apparats überzeugte ich mich, daß die Linien im erhaltenen Spektrum gegen das Violett hin sehr gedrängt waren, und daß eine größere Dispersion nötig gewesen wäre, um nicht nur im weitesten, sondern in dem ganzen Ultraviolett meßbare Photographien zu erhalten. Deswegen benutzte ich bei meinen Versuchen einen von der Firma Steinheil und Söhne in München hergestellten Quarzspektrographen, der mir von Prof. Dr. von Kowalski in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt worden war.

Die Quarzoptik besteht hier aus zwei sphärisch korrigierten Quarzlinsen und einem Cornu'schen Prisma. Ein solches ist zweiteilig ; jeder Teil ist ein Quarzprisma von 30°, wovon das eine rechts-, das andere linksdrehend ist. Beide Halbprismen wurden ohne jedes Bindemittel in einem staubfreien Raume aneinander gepreßt, sodaß sie nur durch Atmosphärendruck zusammengehalten werden. Durch solche Anordnungen wurden alle störenden Wirkungen, die die Kittflüssigkeiten auf den Strahlengang ausüben, vermieden. Die

optische Achse steht im Cornu'schen Prisma senkrecht auf der Trennungsfläche der beiden Halbprismen.

Die chromatische Korrektion wird durch Schiefstellung der photographischen Platte erreicht, wobei die Dispersion des Apparates scheinbar wächst.

2. Justierung des Spektrographen.

Die Kollimatorachse und die Achse der Kameralinse waren in einer zur Achse des Prismentisches senkrechten Ebene orientiert. Es blieb also nur übrig, den Hauptschnitt des Prismas in dieselbe Ebene zu bringen. Dies geschah in der bekannten Weise mittels eines Gauss'schen Okulars, welches an die Stelle des Spaltes am Kollimatorrohre befestigt wurde. Da an dem Steinheil'schen Spektrographen kein Okular von Gauss vorhanden ist, mußte eins angepaßt werden.

Das Aufsuchen der günstigsten Stellung des Spektrographen, um möglichst scharfe Linienspektren zu erhalten, ist eine mühsame und zeitraubende Arbeit. Nachdem das Prisma mittels Mattscheibe in der ersten Annäherung auf das Minimum der Ablenkung für die D-Linie des Natriums aufgestellt worden war, folgte auf photographischem Wege die genaue Einstellung auf die kleinste Ablenkung für die Linie $\lambda = 2502$ A. E. Dann wurde die Kamera so gestellt, daß der Strahl der genannten Wellenlänge mit der Neigungsachse der Kamera zusammenfiel. Dies wurde erreicht, wenn beim Neigen der Kassette das Bild der Linie $\lambda = 2502$ A. E. auf der Platte nicht verschoben wurde. Nun wurde der Spalt ungefähr in die Brennebene für $\lambda = 2502$ A. E. gestellt. Die feinere Einstellung des Apparates wurde durch photographische Aufnahmen eines Funkenspek-

trums von Eders Legierung bei sukzessiver Änderung der Stellung des Kollimators, des Objektivs, der Platte und ihrer Neigung zur Objektivachse erreicht.

So erhielt man ein scharfes Spektrum, dessen Länge 12 cm auf der Strecke von $\lambda = 480\ \mu\mu$ bis $\lambda = 206\ \mu\mu$ betrug. Die Dispersion war derart, daß im Anfange des ultravioletten Gebietes etwa 30 A. E. auf ein Millimeter kamen, im äußersten Ultraviolett aber ca. 7 A. E.

Die Kassette für $18 \times 6\ ½$ war so eingerichtet, daß man auf derselben Platte eine Anzahl untereinander liegender Spektren aufnehmen konnte. Doch konnte der Schieber der Kassette während der Aufnahmen weder auf- noch zugemacht werden, wenn das Verschieben der Spektren gegeneinander vermieden werden sollte.

Ein zum Spektrographen von Hilger in London gelieferter Spalt mit vorzüglichen Schneiden erlaubte die Höhe der Spektren und dadurch auch die Zahl der auf derselben Platte aufgenommenen Spektren zu ändern.

3. Lichtquelle.

Zur Untersuchung der Absorptionsspektren im Ultraviolett fehlt es leider an einer Lichtquelle, die für dieses Spektralgebiet ein kräftiges kontinuierliches Spektrum gäbe.

Eine eingehende Untersuchung von verschiedenen Lichtquellen wurde von J. M. Eder vorgenommen [1]. Es zeigt sich, daß in manchen Fällen, wo es sich nicht um die stärker brechbaren ultravioletten Strahlen handelt, das Sonnenlicht gute Dienste leisten kann, da es bei einigermaßen klarem Sonnenschein ein kontinuier-

[1] J. M. Eder und E. Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, Wien 1904.

liches Spektrum bis zur Fraunhofer'schen Linie S_2 ($\lambda = 3100$ A. E.) liefert, obwohl die Helligkeit von R ($\lambda = 3181$ A. E.) ab nicht mehr bedeutend ist; für stärker brechbare Strahlen ist Sonnenlicht nicht gut verwendbar. Es muß noch erwähnt werden, daß die Intensität dieser Lichtquelle nur bei wolkenlosem Himmel als konstant angesehen werden darf; durch verschleierte Luft oder vorüberziehende Wolken wird das Messen der wirklichen Expositionszeit unmöglich.

Das brennende Magnesium, dessen ziemlich kontinuierliches Spektrum sich bis $\lambda = 280$ $\mu\mu$ erstreckt, würde als Lichtquelle für Absorptionsversuche verwendbar sein, wenn nicht der Magnesiumoxydrauch äußerst belästigend und das unruhige Brennen der Magnesiumflamme zu störend wäre.

Die von Eder untersuchten Spektren verschiedener fester, in der Sauerstoff-Leuchtgasflamme weißglühender Körper wie Magnesia, Kalk und Zirkondioxyd geben kein gutes Resultat, da die Intensität nur im Anfange des ultravioletten Teiles befriedigend ist.

Eine viel günstigere Lichtquelle finden wir im elektrischen Lichtbogen, welcher bei verlängerter Exposition ein kontinuierliches Spektrum bis gegen $\lambda = 253$ $\mu\mu$ und darüber liefert; jedoch ist bei kürzerer Belichtungsdauer die Wirkung sehr schwach, und die hervortretenden Kohlenbanden erschweren sehr die Untersuchung der Absorptionsspektren. Durch Einbringen eines Gemisches von linienreichen Salzen in das Bogenlicht gelingt es gleichfalls nicht, kontinuierliche Spektren zu erhalten.

Für die kürzesten Lichtwellen, also etwa unter 3000 A. E., muß man sich zum Funkenlicht wenden, indem man als Elektroden Körper wählt, welche ein linienreiches, nahezu kontinuierliches Spektrum liefern.

Eders Versuche zeigten, daß man mit einigen Metallen, wie Eisen, Nickel, Cobalt, Wolfram, Zinn, Kupfer, Cadmium, Blei, Zink mehr oder weniger linienreiche Spektren erhält, die jedoch wegen der ungleichen Intensität der Linien die erforderlichen Bedingungen nicht erfüllen. So geben z. B. Eisen, Nickel, Cobalt und Wolfram sehr viele nebeneinander befindliche, ziemlich gleichmäßig wirkende Linien ; jedoch ist in dem Funkenspektrum des Eisens der Bezirk zwischen $\lambda = 350$ $\mu\mu$ und $\lambda = 300$ $\mu\mu$ im Vergleich mit den benachbarten Teilen des Spektrums wenig intensiv und kommt nur bei längerer Exposition zum Vorschein ; von $\lambda = 230$ $\mu\mu$ an sinkt die Intensität der Linien rasch, weswegen das Eisenfunkenspektrum für Absorptionsversuche in diesem Bezirk nicht dienen kann. In dieser Beziehung sind Nickel und Cobalt, deren linienreiches Spektrum (besonders bei Nickel) weiter gegen das brechbare Ende reicht, empfehlenswert. Wolfram besitzt keine günstigere Verteilung der Energie als Eisen, Nickel und Cobalt und erfordert eine längere Belichtungsdauer als die genannten Elemente.

Von Eder wurde eine Legierung von gleichen Teilen Blei, Cadmium und Zink hergestellt, welche im Funken ein auf schwachem kontinuierlichem Grunde linienreiches Spektrum liefert, dessen Linien ziemlich günstig verteilt sind und bis zu den kürzesten Wellenlängen reichen.

Statt Metalllegierungen zur Herstellung des Funkens verschiedener Metalle zu gebrauchen, kann man auch bequem anders verfahren, indem man nämlich einen Funken zwischen verschiedenen Metallen hintereinander überspringen läßt, wie es Soret getan hat. Er bildete die Peripherie zweier voneinander isolierten, senkrecht zu einander stehenden Rädchen aus Stück-

chen der betreffenden Metalle; die Räder konnten gedreht und ihr Abstand verändert werden [1].

In der Arbeit von Harry C. Jones und John A. Anderson [2] finden wir noch einen Versuch, eine Lichtquelle ausfindig zu machen, welche reich an Linien von gleicher Intensität ist. Dieser Anforderung sollte die Kombination von Wolfram, Molybdän und Uran entsprechen, da diese Elemente eine Anzahl von hintereinander folgenden Linien enthalten, welche bei kleiner Dispersion beinahe ein kontinuierliches Spektrum geben. Da diese Metalle nicht leicht zu erhalten sind, wurden mit ihren Salzen Kohleelektroden getränkt. Verschiedene Versuche, die auch mit andern Salzen, wie Eisen-, Kupfer-, Kobaltsalzen vorgenommen wurden, zeigten, daß die Kombination von Uran mit Molybdän die günstigste ist und daß das Funkenspektrum der mit Uran- und Molybdänsalzen getränkten Kohleelektroden bis zu $\lambda = 2300$ A. E. reicht. Für die Einzelheiten der Vorbereitung solcher Elektroden sei auf die genannte Arbeit verwiesen.

Es muß noch die Arons'sche [3] Quarzlampe mit Blei-, Wismut-, Zink- und Cadmium-Amalgam erwähnt werden, welche auch schon für Absorptionsuntersuchungen gebraucht wurde [4]. Ihr Spektrum ist linienreicher als das Funkenspektrum der Eder'schen Legierung, jedoch läßt die Intensitätsverteilung noch viel zu wünschen übrig. Auf die Konstanz der Lichtstärke bei längerem Brennen der Lampe wirkt der sich kondensierende

[1] J. L. Soret, Arch. sc. ph. IV, 378 (1880).

[2] Harry C. Jones and John A. Anderson, Amer. Chem. J. **41**, 173 (1909).

[3] L. Arons, Ann. d. Ph. **23**, 176 (1907).

[4] T. Retschinsky, **27**, 100 (1908).

Dampf von Blei und Wismut störend ; jedoch kann er nach Auslöschen der Lampe leicht durch Spülen des Leuchtrohres mit dem noch warmen Amalgam entfernt werden.

Keine von den bis jetzt erwähnten Lichtquellen entspricht unseren Anforderungen. Es haben auch viele Forscher, die sich mit dem Studium der ultravioletten Lichtabsorption beschäftigen, Versuche vorgenommen, eine Lichtquelle mit einem kontinuierlichen Grunde bis zu den kürzesten Wellenlängen zu finden.

Der bekannte Forscher Hartley[1] kommt zu der Überzeugung, daß von allen von ihm und anderen Forschern untersuchten Flammenspektren, wie beispielsweise die Spektren des in Sauerstoff brennenden Phosphors oder Schwefels, der Flamme eines mit Sauerstoff in einer Gebläselampe verbrennenden Gemisches von Äther und Wasserstoff und anderen, nur die Sauerstoff-Acetylenflamme ein verhältnismäßig gutes Resultat liefert, nämlich einen vollständig kontinuierlichen und gleichförmigen Grund vom Rot an bis $\lambda = 270\ \mu\mu$. Doch hat Hartley in seinen späteren Untersuchungen wieder den Funken verwendet, da mit dem Gebrauch der Sauerstoff-Acetylenflamme einige Übelstände verknüpft sind.

Um bei dieser ungünstigen Lichtquelle das genaue Bestimmen der Absorptionsgrenzen und Absorptionsmaxima zu ermöglichen, hat Hartley eine Methode ausgebildet, die darauf beruht, — bei derselben Expositionszeit — eine Reihe von nacheinander folgenden Absorptionsspektren bei allmählicher Änderung der absorbierenden Schichtdicke (bezw. Konzentration bei Lösungen) aufzunehmen.

[1] W. N. Hartley, Proc. Roy. Soc. (A.) **78,** 405 (1906).

Wenn es sich aber um Absorptionsspektren von Gasen und Dämpfen handelt, wo neben Banden auch Linien vorhanden sein können, ist ein Funkenspektrum besonders ungünstig und kann leicht zu fehlerhaften Resultaten führen. Denn oft ist die Intensität einer Emissionslinie des Funkens groß genug, um durchgelassen zu werden, wo bei einem kontinuierlichen, weniger intensiven Grunde eine Absorptionslinie zum Vorschein käme; andernfalls können auch hier die Grenzen der Banden fehlerhaft bestimmt werden.

Diesem Umstande muß man zum großen Teil die Verschiedenheit der Angaben, welche man in vielen Arbeiten bemerkt, zuschreiben.

Es muß noch erwähnt werden, daß man auch das von Schott[1] angegebene Kapillarlicht zu verwenden suchte. Es entsteht, wenn man den Funken eines Induktoriums durch sehr enge Kapillaren, die mit Gasen unter atmosphärischem Drucke gefüllt sind, schlagen läßt. Eine solche mit Wasserstoff gefüllte Röhre wandte Schumann[2] in seinen Versuchen mit kurzwelligen Strahlen an und behauptet, sie gäbe ein kontinuierliches Spektrum bis $\lambda = 170$ $\mu\mu$ abwärts, und weiter beginne ein linienreiches Spektrum. Schniederjost[3] erhielt mit einer Wasserstoffröhre ein kontinuierliches Spektrum von $\lambda = 380$ $\mu\mu$ bis $\lambda = 215$ $\mu\mu$. Dieselbe Lichtquelle hat Friederichs bei seinen Untersuchungen über die Absorption der Dämpfe angewendet und erhielt bei Durchgang eines hochgespannten Funkens einen vollständig kontinuierlichen Grund zwischen $\lambda = 3063$ A. E. und $\lambda = 2250$ A. E. Der große Übelstand dieser

[1] O. Schott, Wied. Ann. **59,** 768 (1896).
[2] V. Schumann, Beibl. **28,** 1172 (1904).
[3] J. Schniederjost, Dissert. Halle, 1904. Seite 16.

Lichtquelle ist ihre geringe Intensität [1] und das häufige Springen der Kapillarröhren, aus welchem Grunde an eine ausgedehnte Anwendung nicht zu denken ist.

Grebe wurde von Konen [2] darauf aufmerksam gemacht, daß eine Funkenentladung zwischen Aluminiumelektroden in Wasser ein bis $\lambda = 2300$ A. E. einigermaßen kontinuierliches Spektrum liefert. Dieses Verfahren hat Grebe [3] weiter ausgebildet und mit Erfolg für seine Absorptionsversuche angewandt. In einer mit einem Quarzfenster versehenen und mit destilliertem Wasser gefüllten Flasche wurde eine leicht regulierbare $^1/_4$ mm lange Funkenstrecke angebracht. Der Übergang des Funkens unter Wasser geschieht mit großem Getöse, und die Aluminiumelektroden verstäuben außerordentlich schnell, wodurch das Wasser trübe wird und darum öfters erneuert werden muß. Mies [4], der dieselbe Lichtquelle verwendete, verbesserte das Verfahren insofern, als er das Wasser kontinuierlich erneuerte ; um dunkle Entladungen zu vermeiden, betrug die Funkenstrecke höchstens 1 mm.

Aus den Expositionszeiten, die bei Grebe $^3/_4$ bis 1 Stunde und bei Mies bis zu 1 Stunde bei Dämpfen, bis 7 Stunden bei alkoholischen Lösungen betrugen, läßt sich schließen, daß die Intensität dieser Lichtquelle viel zu wünschen übrig läßt.

Aus den spektralen Untersuchungen kondensierter Funkenentladungen in Wasser, welche von Finger [5] angestellt wurden, ergibt sich, daß andere Metalle noch weniger günstige Bedingungen liefern als Aluminium,

[1] W. Friederichs, Dissert. Bonn, 1905. Seite 19.
[2] H. Konen. Ann. d. Phys. **9,** 779 (1903).
[3] L. Grebe, Zeit. f. wiss. Phot. **3,** 377 (1905).
[4] W. Mies, Zeit. f. wiss. Phot. **7,** 357 (1909).
[5] H. Finger, Zeit. f. wiss. Phot. **7,** 329 (1909).

nämlich schnellere Trübung des Wassers oder einen weniger intensiven kontinuierlichen Grund.

Für die Ausführung meiner Arbeit wollte ich eine Lichtquelle wählen, deren Intensität konstant wäre, was die Expositionszeit zu messen gestattet und für vergleichende Messungen unumgänglich ist. Da die Exposition wegen des Verdampfens der verflüssigten Gase nicht lange dauern und man weiter leicht erwarten konnte, daß einige der untersuchten Stoffe keine merkliche Absorption bis zur Mitte des ultravioletten Gebietes ausüben würden, wollte ich ferner eine lichtstarke und ins brechbarste Ultraviolett reichende Lichtquelle benutzen. Deswegen schien es mir am besten, die von Ch. Dhéré[1] gebrauchte Funkenentladung zwischen Elektroden aus Eisen und Eders Legierung anzuwenden. Jede Elektrode bestand aus einem Eisendraht von 3,5 mm Durchmesser, der von einem Cylinder aus Eders Legierung von 2 mm Dicke umgeben war. Das Spektrum ist sehr linienreich und die Linien der Eder'schen Legierung, welche bis ca. $\lambda = 206\ \mu\mu$ reichen, erleichtern die Ausmessung des Spektrums. Diese Lichtquelle hat — was für mich von großer Bedeutung war — noch den Vorteil, daß sie nie versagt, denn das Mißlingen des Versuches wäre wegen des zeitraubenden und in manchen Fällen auch kostspieligen Vorbereitens der verflüssigten Gase nicht zu wünschen gewesen.

In Fällen, wo die Resultate zweifelhaft waren, wurden auch andere Lichtquellen benutzt, wie die Arons'sche Quecksilberbogenlampe, das Bogenlicht zwischen Kohle oder Elektroden aus Eisen und Titanoxyd; ferner die Nernstlampe für Wellenlängen bis

[1] Ch. Dhéré, Arch. sc. ph. et nat. **24**, 379 (1907).

$\lambda = 3200$ A.E. Des weiteren unternahm ich Versuche, eine besondere Lichtquelle zu finden, resp. eine der bekannten auszubilden.

Nachdem ich durch Herrn Prof. von Kowalski auf die Arbeiten von Hemsalech und Watteville[1] aufmerksam gemacht worden war, entschloß ich mich, zur Erzeugung des Glühlichts die Sauerstoff-Acetylenflamme, deren Temperatur bedeutend höher liegt als die der Sauerstoff-Wasserstoffflamme, zu verwenden und das Spektrum verschiedener Glühkörper zu untersuchen.

Es wurde dazu ein Linnemann'scher Brenner [kleines Modell] gebraucht, der früher zu einem Projektionsapparate für Drummond'sches Licht gedient hatte. Er ist leicht zu handhaben und gefahrlos. Der Zufluß der beiden Gase, welche sich erst nach dem Austritt aus der Ausströmungsöffnung mischen, kann durch zwei Hähne reguliert werden. Der Sauerstoff wurde einer mit einem Reduktionsventil versehenen Bombe entnommen ; der Druck, unter dem sich das Acetylen befand, war ein wenig höher als der der Atmosphäre. Mittels des Reduktionsventils und der beiden Hähne konnte die Zufuhr des Sauerstoffes und des Acetylens genau reguliert werden, was für die Erzeugung einer guten Flamme sehr wesentlich ist. Bei meinen ersten Versuchen benutzte ich das Acetylen einer gewöhnlichen Radfahrerlampe und verbrannte es im Brenner mit Sauerstoff, indem der letztere durch das innere Röhrchen des Brenners eingeführt wurde. Es zeigte sich jedoch, daß der Acetylenstrom nicht genügte, um auf die Dauer eine größere Flamme zu erzeugen, die den Körper ins Glühen bringen könnte. Deswegen

[1] G. A. Hemsalech u. C. de Watteville **150,** 329 (1910).
[2] Schmidt und Haensch, Katalog IV, S. 48. 1910.

wurde nunmehr ein alter vorhandener Acetylengenerator von ca. 60 Liter Inhalt in Stand gesetzt und mittels dieses Generators Acetylen aus Calciumcarbid und Wasser hergestellt. Vorsichtshalber und wegen des unangenehmen Geruches des auf diese Weise hergestellten Acetylens, ließ man den Generator nicht im Zimmer, sondern brachte ihn ins Freie und verband ihn mit dem Brenner mittels eines langen Gummischlauches. Um einer etwaigen Explosion beim Anzünden der Flamme vorzubeugen, wurde eine ca. 0,75 m lange Glasröhre mit Eisendrahtstückchen zwischen Generator und Brenner eingeschaltet. Ein großer Übelstand ist die häufig eintretende Rußbildung. Nach einiger Übung indessen gelingt es ganz gut, dies zu vermeiden. Der Brenner muß stets rein gehalten werden und das Zuführen des Sauerstoffs entweder unmittelbar nach dem Anzünden der Acetylenflamme geschehen, oder aber die Flamme darf erst angezündet werden, nachdem man den Sauerstoffhahn ein wenig geöffnet hat, in welch letzterem Falle sich kein Ruß bildet.

Als Glühkörper wurden von mir statt der wenig haltbaren Kalkplatten auch Zirkondioxyd- und Thoriumdioxydplättchen in Platinfassung gebraucht. Bei längerem Gebrauche jedoch springen auch diese leicht und haben noch den Nachteil, daß, um das Schmelzen der Platinfassung zu verhüten, man nur die Mitte dieser Plättchen zum Glühen bringen kann und somit eine zu kleine glühende Fläche erhält. Die Haltbarkeit des Glühkörpers wird gewissermaßen größer, wenn man ihn, bevor man ihn in die größte Hitze der Stichflamme bringt, zuerst ein wenig an der Flamme anwärmt. Es wurden mit ebendemselben, d. h dem Steinheil'schen Spektrographen, Spektren des Acetylen-Sauerstoff-Glühlichtes aufgenommen. Die Flamme war ca. 30 cm vom

Spalte entfernt, die Spaltöffnung betrug 0,05 mm, die Belichtungszeit bis zu 60 Sekunden. Es zeigte sich, daß damit ein kontinuierliches Spektrum bis zu $\lambda = 230\ \mu\mu$ erreicht werden kann; bei längerer Exposition reicht es sogar noch weiter. Da sich aber die Intensität von den längeren zu den kürzeren Wellenlängen beträchtlich vermindert, so entstehen im wenig brechbaren Ende störende, von Überexposition herrührende Erscheinungen. Das Spektrum ist auch nicht frei von Linien und Banden.

Es erschien mir noch von Interesse, die schon erwähnte Aluminium-Funkenentladung in Wasser auszuprobieren, und ich konnte erwarten, daß es bei den mir zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln gelingen werde, die Intensität dieser Lichtquelle zu vergrößern und vielleicht auch noch ein sich weiter ins Ultraviolett erstreckendes Spektrum zu erhalten.

Nach einigen Vorversuchen wurde dem dazu dienenden Gefässe, das vom Laboratoriumsmechaniker aus Messing angefertigt worden war, die in nachfolgender Figur dargestellte Form gegeben. In die beiden Röhren **b** wurden Glasröhren eingekittet und in diese Aluminiumelektroden von 3 mm Durchmesser mittels Stopfen befestigt. Wegen der geringen Haltbarkeit der Glasröhren, welche öfters beim Durchschlagen der Funken zersprangen, ersetzte ich dieselben durch dickwandige Porzellanisolatoren **c**, in welchen die Aluminiumelektroden wasserdicht eingesetzt waren; die Dichtung bestand aus Isolationsbändern, und die Elektroden ließen sich darin mit starker Reibung verschieben. Die Röhren **a** und $\mathbf{a}^1$ dienten zum Wechseln des sich rasch erwärmenden und trübenden Wassers. Die Abflußgeschwindigkeit des Wassers konnte mittels eines auf der untern Röhre $\mathbf{a}^1$ angebrachten Hahnes reguliert

werden. In **e, e¹** wurden an beiden Seiten des Gefäßes zwei durchsichtige Plättchen mittels einer Messingfassung angeschraubt ; das eine war aus Quarz, das andere aus Glas ; das letztere diente nur dazu, die Entfernung der Elektroden und die Trübung des Wassers zu beobachten.

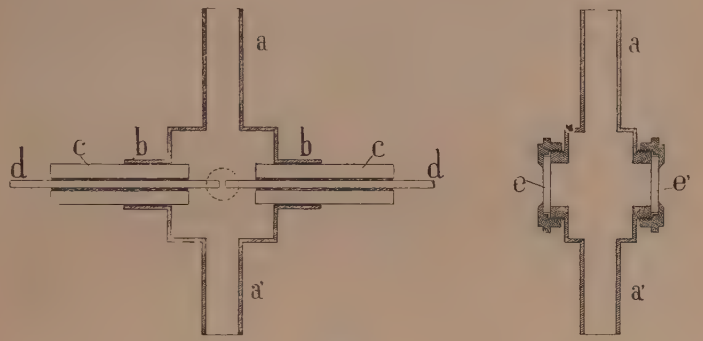


Fig. 1.

Bei einer derartigen Form des Gefäßes ist die Wasserschicht so gering, daß sogar bei gewisser Trübung des Wassers das Verringern der Lichtstärke durch Absorption praktisch nicht zu bemerken war. Zweitens ist auch seine Handhabung sehr bequem : es wird die Röhre **a¹** in einem Stativ befestigt, und so kann der Apparat vor den Spalt gebracht werden. Die Entfernung der Elektroden kann leicht geändert werden ; sollten sich ihre Spitzen etwa sehr deformiert haben, dann kann ihnen nach Abschrauben des einen Plättchens die frühere Form wiedergegeben werden. Der Aluminiumfunkenstrecke in Wasser nebst einer hintereinander geschalteten, regulierbaren Luftfunkenstrecke wurde eine Kondensatorenbatterie parallel geschaltet, welche mit einem großen Klingelfuß'schen Induktorium (80 cm Schlagweite) geladen wurde. Das Indukt-

torium wurde mit 6 Ampère Wechselstrom (150 V. 50 Per.) betrieben. Die Batterie bestand aus 5 hintereinander geschalteten Kondensatoren System Mościcki und besaß eine Kapazität von ca. 0.002 Mf. Die Leistungsfähigkeit dieser Kondensatoren erlaubte, die Luftfunkenstrecke ohne Gefahr bis 3 cm zu vergrößern.

Die Öffnung der Funkenstrecke in Wasser kann ein gewisses Maximum, welches von der Länge der Luftfunkenstrecke abhängig ist, nicht überschreiten, weil der Funke sofort aussetzt und eine dunkle Entladung entsteht. Jedoch konnte, ohne Unterbrechung des Funkens, die Entfernung der Aluminiumelektroden leicht 2 mm erreichen.

Bei solcher Versuchsanordnung stellte es sich heraus, daß man die Belichtungsdauer auf 5–15 Sek. herabsetzen konnte, um ein bis $\lambda = 214\ \mu\mu$ reichendes kontinuierliches Spektrum zu erhalten; seine Intensität war allerdings von $\lambda = 220$ an schon sehr schwach. Bei Absorptionsuntersuchungen betrug die Expositionszeit ½–1 Minute und erreichte höchstens 3 Minuten.

Wie die nähere Untersuchung ergab, ist die genaue Bestimmung der wahren Expositionszeit bei dieser Lichtquelle nicht möglich. Es wurde nämlich der Einfluß der Bedingungen im Stromkreise auf die Änderung der Lichtquelle ermittelt: der Einfluß der eingeschalteten Kapazität und der Länge der beiden Funkenstrecken.

Da sogar bei kurzen Expositionen die Schwärzung der Platte so beträchtlich ist, daß die Intensitätsunterschiede schwer zu bestimmen sind, wurde die Lichtquelle für diese Untersuchungen ca. 40 cm vom Spalte entfernt und ohne Kondensor gebraucht; die Zeitdauer betrug für alle Aufnahmen 5 Sekunden.

Zunächst wurde der Einfluß der Funkenstrecke in

Wasser ermittelt, und es zeigte sich, daß die Intensität mit der Funkenlänge wächst.

Wenn man — ohne an dem Funken im Wasser etwas zu ändern — eine Serie von Aufnahmen macht, bemerkt man jedoch nach und nach eine intensivere Schwärzung an den Spektren, was nur dadurch erklärt werden kann, daß die Funkenlänge durch Deformation der Elektroden zugenommen hat. Dieser Umstand muß bei Untersuchungen anderer Faktoren in Betracht gezogen werden, weil er sonst leicht andere Einflüsse verdecken kann.

Eine Serie von Aufnahmen bei konstanter Kapazität und konstanter Funkenstrecke in Wasser und bei wechselnder Luftfunkenstrecke zeigte, daß die Schwärzung der Platten größer wird, je größer die Funkenlänge ist.

Um den Einfluß der Kapazitätsgröße zu ermitteln, wurde der ersten Batterie eine zweite von ungefähr derselben Kapazität parallel geschaltet und Aufnahmen bei wechselnder Kapazität und konstanten Funkenstrecken gemacht: bei doppelter Kapazität war die Schwärzung ein wenig intensiver.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß von einer genauen Messung der Expositionsdauer keine Rede sein kann, denn, abgesehen davon, daß der Funken von Zeit zu Zeit aussetzt und die Exposition unterbricht, verändert sich auch die Lichtintensität durch die Deformierung der Elektroden, welche stets eine Zunahme der Funkenlänge zur Folge hat.

4. Absorptionsgefäß.

Für die Untersuchung von Absorptionsspektren verflüssigter Gase im Ultraviolett ist ein Gefäß unent-

behrlich, welches mit für ultraviolette Strahlen durchsichtigen Wänden versehen ist und die Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit verringert.

Bekanntlich ist das sogenannte Uviol-Glas im brechbaren Gebiet ziemlich durchlässig, nichtsdestoweniger würde es die Untersuchungen nicht weiter als bis ca. $\lambda = 250\ \mu\mu$ gestatten. Der amorphe Quarz, wie er von der Firma Heraeus in Hanau hergestellt wird und in den Handel gebracht ist, war ein geeignetes Material zur Anfertigung des gewünschten Gefäßes, denn die Durchlässigkeit des geschmolzenen Quarzes für kurze Wellenlängen ist sehr groß. Von der genannten Firma wurde nach Angaben und auf Bestellung des Herrn Prof. von Kowalski ein cylindrisches, doppelwandiges, mit vier in den Seitenwandungen eingeschmolzenen, plangeschliffenen Plättchen versehenes Quarzgefäß [1] hergestellt. Seine Form wird durch untenstehende Figur im Längendurchschnitt dargestellt. Die Höhe betrug 14,5 cm, der innere Durchmesser 2,5 cm, der äußere 5 cm. Der Abstand der innern planparallelen Plättchen betrug 30 mm, und das war die größte Schichtdicke, welche in meiner Arbeit zur Verwendung gelangen konnte.

Da mir noch ein mit parallelen Quarzplättchen versehenes Quarzprobierrohr mit 16 mm Abstand der Plättchen zur Verfügung stand, konnte ich auch sehr leicht in dieser Schichtdicke Untersuchungen ausführen, indem ich die Flüssigkeit in das Probierrohr brachte, das letztere aber in das Dewar'sche Gefäß. Um die Schichtdicke noch verändern zu können, habe ich Schulz'sche

[1] Dieses Gefäß wurde aus den Mitteln, welche Herrn Prof. J. v. Kowalski vom Elisabeth Thompson Fund (Boston) zur Verfügung gestellt wurden, angeschafft.

Körper aus Bergkrystall, die in verschiedenen Größen vorhanden waren, gebraucht. Sie wurden mittels dünner Drähte im Innern des Gefäßes befestigt, und zwar so,

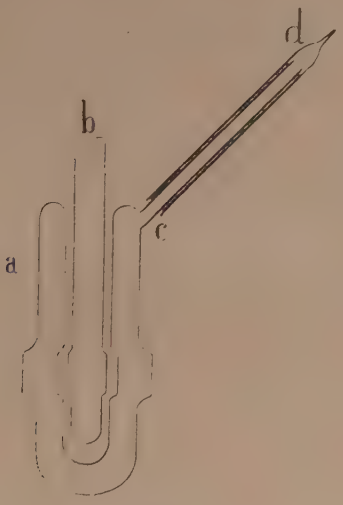


Fig. 2.

daß eine der geschliffenen Flächen sich dicht an das Plättchen schmiegte, um eine Schiefstellung des Schulz'schen Körpers gegen den Strahlengang zu vermeiden. Durch solches Verfahren wird die Untersuchung in Schichtdicken von 2 bis 30 mm ermöglicht, allerdings nur bei Flüssigkeiten, welche direkt in die umgebende Atmosphäre verdampfen können. Denn wenn die Dämpfe aufgefangen und absorbiert werden sollen, muß das Vakuumgefäß mit einem Kautschukpropfen verschlossen werden, wodurch das Befestigen von Schulz'schen Körpern unmöglich wird.

Bevor ich das Absorptionsstudium begann, habe ich noch einige Versuche der Durchlässigkeit der Quarzplätt-

chen vorgenommen, denn durch die Arbeit von Pflüger[1] wurde ich darauf aufmerksam gemacht, daß geschmolzener Quarz die brechbarsten Strahlen viel mehr absorbiert als Bergkrystall. Es wurde zuerst das Dewar'sche Gefäß allein in den Strahlengang vor den Spalt gestellt und Aufnahmen bei einer Spaltbreite von 0,05 mm mit verschiedenen Belichtungszeiten (5–60 Sekunden) gemacht. Das Resultat war ganz befriedigend, denn bei der kürzesten Belichtungsdauer (5 Sekunden) war die Linie des Zinks $\lambda = 2063$ A. E. noch wahrnehmbar, bei 30 Sekunden kam auch $\lambda = 2097$ A. E. zum Vorschein. Um den Unterschied zwischen der Absorption des Quarzgefäßes mit und ohne Probierrohr zu ermitteln, wurde für beide Fälle je eine Serie von Aufnahmen auf derselben Platte bei einer Belichtungsdauer von 5—60 Sekunden gemacht. Die Aufnahme zeigte, daß das Einsetzen des Probierrohres mit zwei Plättchen keinen beträchtlichen Einfluß auf das Aussehen der Spektren hat; es werden genau dieselben Wellenlängen durchgelassen; freilich ist im Falle der Absorption durch sechs Quarzplättchen die Schwärzung der letzten Linien des Zinks $\lambda = 2063$ A. E. und $\lambda = 2097$ A. E. ein wenig geringer.

Das Gefäß war von Heraeus nicht evakuiert geliefert worden. Da ich mit der Quarzbläserei nicht vertraut war und das kostbare Quarzgefäß durch leicht mißlingende Versuche nicht aufs Spiel setzen wollte, zog ich vor, auf die Quarzröhre **c** eine ein wenig weitere Glasröhre **d** mittels Marineleim luftdicht aufzukitten und nach Evakuierung mit einer Gaede'schen Quecksilberpumpe die Röhre zuzuschmelzen. Obgleich Marineleim, wie alle Kittmittel, bei niedrigem Druck Gase

[1] A. Pflüger, Phys. Z. **5**, 216 (1904).

absondern, blieb doch das Vakuum im Gefäß ziemlich lange.

Trotz des guten Vakuums hatte das Quarzgefäß einen Nachteil im Vergleich mit ähnlichen aus Glas hergestellten Gefäßen : die Außenwand bedeckte sich viel schneller mit Reif, was wohl der größeren Wärmeleitungsfähigkeit der Quarzes im Vergleich mit der des Glases zuzuschreiben ist.

Der Einfluß des Reifes auf die Aufnahmen mußte vor Beginn des Absorptionsstudiums ermittelt werden, und es stellte sich gleich heraus, daß er nicht außer Acht gelassen werden darf. Zu diesem Zwecke wurde das Dewar'sche Gefäß vor den Spalt gestellt und eine 5 Sek. dauernde Aufnahme gemacht ; dann füllte ich das Gefäß — ohne seine Lage zu verändern — mit verflüssigter Luft und, nachdem die Außenwände der Plättchen mit Reif bedeckt waren und das Niveau der flüssigen Luft im Gefäß unterhalb der Plättchen stand, sodaß die Absorption nicht mehr von der flüssigen Luft herrühren konnte, machte ich eine Serie von Aufnahmen mit verschiedenen Belichtungszeiten. Der Einfluß der vom Reif herrührenden Absorption war so groß, daß, trotz vielfach längerer Expositionsdauer, viele der intensiven Linien der Eder'schen Legierung nicht durchgelassen wurden. Zuerst glaubte ich darin ein gutes Mittel gefunden zu haben, daß ich das ganze Gefäß mit Watte umhüllte und nur zwei Öffnungen für den Durchgang der Strahlen ließ. Es wurde dadurch die Bildung des Reifes zwar nicht verhindert, jedoch bedeutend verringert. Da aber die Watteumhüllung die Orientierung des Probierrohres im Gefäß erschwerte, konnte von der Anwendung dieses Mittels keine Rede sein. Glücklicherweise wurde ein einfacheres und bequemeres Mittel gefunden : wie bekannt, ist die ultraviolette

Durchlässigkeit des reinen Alkohols sehr groß und sein Schmelzpunkt liegt sehr tief (unterhalb —110°). Leicht konnte man voraussehen, daß das Befeuchten der äußeren Plättchen mit einigen Tropfen dieser Flüssigkeit das Bilden des Reifes völlig beseitigen würde, ohne einen Einfluß auf die Absorption auszuüben. Die vorgenommenen Versuche zeigten, daß dies wirklich der Fall ist. Auf ein und derselben Platte wurden mehrere Aufnahmen gemacht : die erste ohne, die folgenden mit Reif und die letzte, nachdem der Reif mittels Alkohol entfernt worden war. Zwischen dem ersten und dem letzten Spektrum konnte kein Unterschied bezüglich der Schwärzung bemerkt werden.

5. Ausmessen der Wellenlängen.

Die Ausmessung der Wellenlängen geschah in folgender Weise : die bekannten Wellenlängen der Linien der Eder'schen Legierung wurden auf einem Koordinatenpapier als Ordinaten aufgetragen, die relativen Abstände der Linien von einander, die mittels der Teilmaschine ermittelt wurden, trug man als Abszissen auf. Aus der sich so ergebenden Kurve ist man dann imstande, jede Wellenlänge abzulesen, die einem gewissen mittels der Teilmaschine ermittelten Abstande entspricht. Die Kurve wurde in großem Maßstabe aufgezeichnet und die gesuchten Wellenlängen konnten dann mit genügender Genauigkeit bestimmt werden, denn es handelte sich in meinen Untersuchungen nicht um Wellenlängenbestimmungen neuer, sondern um Identifizierung bekannter Linien. Für Bezirke, in denen Linien in der Eder'schen Legierung fehlten, wurde die

Wellenlängebestimmung mittels der von Hartmann [1] für Glasprismen angegebenen und von Eder und Valenta [2] für Quarzprismen geprüften Formel:

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{c}{s - s_0}$$ ermittelt.

Es ergab sich, daß die Formel auch für Quarzprismen für kleine Bezirke von beiläufig 130 A. E. genügt. λ_0, c und s sind Konstanten. Durch Einführung dreier Wellenlängen: $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ des Vergleichungsspektrums und der zugehörigen Ablesung an der Teilmaschine s_1, s_2, s_3 erhält man drei Gleichungen, aus denen sich dann die Beziehungen herleiten:

$$s_0 = \frac{s_1 (\lambda_1 - \lambda_2) (s_3 - s_2) - s_3 (\lambda_2 - \lambda_3) (s_2 - s_1)}{(\lambda_1 - \lambda_2) (s_3 - s_2) - (\lambda_2 - \lambda_3) (s_2 - s_1)};$$

$$c = \frac{(\lambda_1 - \lambda_3) (s_1 - s_0) (s_3 - s_0)}{(s_3 - s_1)};$$

$$\lambda_0 = \lambda_1 - \frac{c}{s_1 - s_0} = \lambda_2 - \frac{c}{s_2 - s_0} = \lambda_3 - \frac{c}{s_3 - s_0}.$$

Nachdem ich die mir zur Verfügung stehenden Apparate beschrieben habe, halte ich es für notwendig, einige Worte über die Aufstellung der Apparate, welche in der schematischen Figur 3 veranschaulicht wird, hinzuzufügen.

[1] J. Hartmann, Publ. des Astroph. Observ. zu Potsdam; Nr. **42**, XII B. Anhang: 1–26 (1898).

[2] J. M. Eder und E. Valenta, Wien, Denkschr. **68**, 531 (1899).

Der Spektrograph **S** (Fig. 3) wurde, um jede Erschütterung zu vermeiden, auf einem feststehenden Tische **B** justiert und seine drei Fußschrauben mittels Paraffin auf dem Tischbrett befestigt, sodaß man keine Verschiebung des Apparats zu befürchten hatte. Der Entlader **E** befand sich mit der Kondensatoren-Batterie auf einem andern Tische **C**. Er war auf einer mit Teilung versehenen Schiene verschiebbar und konnte jedesmal, wenn die Funkenentladung durch eine andere Lichtquelle ersetzt werden sollte, seitwärts verschoben und nachher wieder bequem in die frühere Stellung zurückgebracht werden. Das Absorptionsgefäß **V** und der Kondensor **L** standen auf einem Gauß'schen Tische, dessen Höhe mittels einer Kurbel leicht geändert werden konnte und die Einstellung der Quarzplatten in den Strahlengang erleichterte. Eine derartige Anordnung, wo alle drei Teile : Spektrograph, Lichtquelle und Absorptionsgefäß unabhängig voneinander waren, schien mir die beste zu sein.

Der Funke wurde durch eine Kondensatorenbatterie **K** von fünf Kondensatoren (System Mościcki) mit zusammen 0,006 Mikrofarad Kapazität erzeugt. Die Batterie wurde durch einen Transformator **T** mit Wechselstrom (8 Amp. 150 V. 50 Per.) gespeist. Die regulierbare Funkenstrecke hatte durchweg eine Länge von 6 mm.

Die Spaltweite des Kollimatorrohres betrug gewöhnlich 0,03 mm ; in manchen Fällen war sie größer.

Sämtliche Spektrogramme wurden auf Lumière's Σ Platten aufgenommen und mit Agfa-Rodinal, dem ein wenig Bromkalium zugesetzt wurde, um das Bild vor Verschleierung zu bewahren, entwickelt. Fixiert, gewaschen und getrocknet wurde auf gewöhnliche Weise.

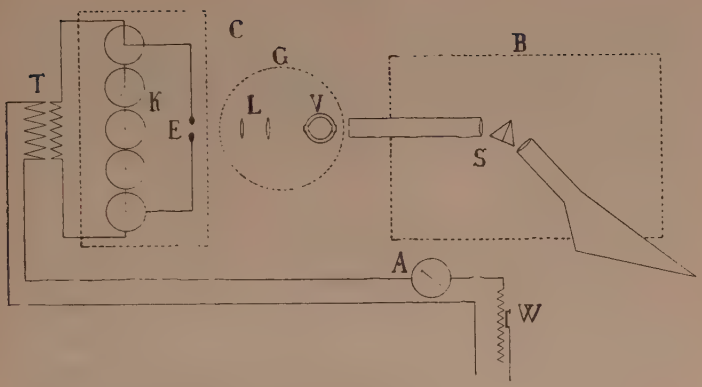


Fig. 3.

B- und C-Tische. G-Gauss'scher Tisch. S-Spektrograph. V-Absorptionsgefäss. L-Kondensor. E-Entlader. K-Kondensatorenbatterie. T-Transformator (150/20000). A-Ampèremeter. W-Kurbelwiderstand.

III. Absorptionsuntersuchungen.

1. Luft.

Es gelangte zuerst die verflüssigte Luft zur Untersuchung; erstens, weil sie mir in größeren Mengen bequem zur Verfügung stand und ich mich mit ihr am leichtesten mit der Technik der Untersuchungen tief siedender Flüssigkeiten vertraut machen konnte, zweitens, weil die Frage, wie weit verflüssigte Luft in verschiedenen Schichtdicken im Ultraviolett absorbiert, von besonderer praktischer Wichtigkeit war für die im hiesigen Institute geführten Studien über Lumineszenzerscheinungen bei tiefen Temperaturen, wo gerade flüssige Luft meistenteils als kühlendes Mittel diente.

Die bisher ausgeführten Untersuchungen des Absorptionsspektrums der Luft beziehen sich hauptsächlich auf den Gaszustand; die wenigen vorhandenen Arbeiten über verflüssigte Luft dehnen sich nur auf das sichtbare Spektralgebiet aus.

Schon die Beobachtungen des Sonnenspektrums auf verschiedenen Höhen führt uns zu dem Schlusse, daß die Ursache der ziemlich scharfen Grenze dieses Spektrums in der Absorption der kurzen Wellenlängen durch die Atmosphäre liegt. Cornu [1], welcher sich mit diesen Untersuchungen beschäftigte, probierte sogar die

[1] A. Cornu, C. R. **88,** 1101 und 1285 (1879). **90,** 940 (1880).

Beziehung zwischen der Absorptionsgrenze des Sonnenspektrums und der Höhe des Sonnenstandes resp. der Entfernung vom Meeresniveau durch eine Gleichung darzustellen. Diese Grenze liegt etwa bei $\lambda = 290$ $\mu\mu$. Weitere Studien von Cornu und von V. Schumann [1] zeigten, daß bei Verminderung der Schichtdicke die Absorptionsgrenze ins Ultraviolett rückt ; jedoch ist die Absorption der kürzesten Wellenlängen immer sehr stark, und sie ist die Ursache, daß man die Luft aus dem Strahlengange fernhalten muß, wenn man das Gebiet der sogen. Schumann'schen Strahlen untersuchen will.

Da das Sonnenspektrum ungefähr bei $\lambda = 290$ $\mu\mu$ abbricht, konnte man erwarten, daß die Grenze der Absorption der verflüssigten Luft in den von mir untersuchten Schichtdicken in der Richtung der kürzeren Wellenlängen verschoben wird, denn die Luftschicht der Erdatmosphäre entspricht einer viel größeren Schichtdicke verflüssigter Luft als der größten, welche von mir überhaupt angewendet werden konnte.

Der erste Versuch, der als Vorversuch zu betrachten ist, wurde mit einer Schichtdicke von 30 mm vorgenommen. Frisch verflüssigte Luft wurde in das Dewar'sche Gefäß bis zu $^4/_5$ seiner Höhe eingegossen. Das Gefäß wurde vorher mit flüssiger Luft gekühlt, damit durch schnelle Verdampfung beim Eingießen in das Gefäß die Luft ihren Prozentgehalt an Sauerstoff und Stickstoff nicht gleich ändere. Die Luft siedete im Gefäß unter atmosphärischem Drucke, welcher dann 697.5 mm betrug, und es dauerte ca. 12 Minuten bis das Niveau der Flüssigkeit die oberen Teile der Quarz-

[1] V. Schumann, Smithsonian contrib. to knowledge **29**, Nr. 1413. Washington 1903.

plättchen erreichte. In diesem Zeitraume wurden einige Spektren mit gleicher Expositionsdauer aufgenommen und es zeigte sich, daß die Absorptionsgrenze nach und nach in die Richtung der weniger brechbaren Wellen rückte. Es konnte dies vorausgesehen werden, denn, wie V. Schumann behauptet, ist die Absorptionsgrenze der Luft, die eine Lösung von Sauerstoff in Stickstoff [1] ist, nur durch die absorbierende Eigenschaft des ersteren bedingt, denn Stickstoff soll sogar für die brechbaren Strahlen durchsichtig sein. Beim Verdampfen der flüssigen Luft wird die Lösung immer reicher an Sauerstoff, und die Grenze muß sich der Grenze der Absorption des reinen Sauerstoffs nähern.

Um ein ungefähres Urteil über die Veränderung des Sauerstoffgehaltes zu gewinnen, habe ich bei den folgenden Untersuchungen der verflüssigten Luft die Änderung der Temperatur beobachtet, wozu ich ein von der Firma Siemens und Halske geliefertes und von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichtes Thermoelement mit Galvanometer benutzte. Es muß hier erwähnt werden, daß die von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt angegebenen Korrektionen der Wirklichkeit nicht entsprachen ; der Apparat wurde von mir noch einmal für 0°, —79° und —191° geprüft.

Es wurde eine Serie von Spektren aufgenommen : das erste entsprach der Siedetemperatur der frisch hergestellten flüssigen Luft, die übrigen dem Zeitraum, in welchem die Siedetemperatur um 5° stieg. Diese Temperaturerhöhung würde nach den Angaben von E. C. C. Baly [2] einem Ansteigen des Sauerstoffgehaltes bis

[1] K. T. Fischer und H. Alt, Ann. d. Ph. **9,** 1182 (1902). D. A. Goldhammer, Boltzmann Jubelb. S. 410 (1904).

[2] E. C. C. Baly, Phil. Mag. **49,** 517 (1900).

ca. 66 % entsprechen [1]. Natürlich konnte eine so große Änderung nicht durch bloßes Verdampfen der sich im Quarzgefäße befindenden geringen Menge flüssiger Luft erreicht werden, denn wie aus den Angaben von Linde [2] hervorgeht, müßte ca. 85 % der Flüssigkeit verdampft werden, um die oben genannte Zusammensetzung zu erreichen. Deswegen wurde jedesmal, wenn das Niveau der flüssigen Luft im Absorptionsgefäße zu niedrig stand und die Plättchen nicht mehr bedeckt waren, eine Portion an sauerstoffreicher flüssiger Luft eingegossen, die ich durch schnelles Verdampfen in einem Becherglase herstellte.

Dieser Versuch zeigte, daß bei 30 mm Schichtdicke frisch hergestellte Luft noch die Linie $\lambda = 2573$ A. E. durchläßt ; diese Linie verschwindet aber schon bei der nächsten Aufnahme, wo die Bleilinie $\lambda = 2614$ A. E. die letzte ist. In den beiden letzten Spektren wird aber auch diese nicht mehr sichtbar, sondern die Absorptionsgrenze rückt bis zur Bleilinie $\lambda = 2663$ A. E. Hier verschwinden auch die zahlreichen Eisenlinien, welche in den ersten Aufnahmen in dem Bezirke von $\lambda = 2693$ A. E. bis $\lambda = 2670$ A. E. auf der Platte zu sehen waren.

Eine analoge Untersuchung in denselben Temperaturintervallen wurde mit einer 16 mm dicken Schicht vorgenommen, indem die verflüssigte Luft im Quarzprobierrohre **b** (Fig. 2) untersucht wurde. Bei dieser Schichtdicke verschob sich die Lage der Endabsorption je nach dem Sauerstoffgehalt von $\lambda = 2502$ A. E. (Zn) bis $\lambda = 2573$ A. E. (Cd).

[1] Diese Schätzung müßte jedenfalls noch kontrolliert werden. Eine Arbeit über den Zusammenhang zwischen quantitativer Absorption und Zusammensetzung der flüssigen Luft ist in unserem Laboratorium in Aussicht genommen.

[2] Chwolson, Lehrbuch der Physik III, 688 (1905).

Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß man hier einer Schwierigkeit begegnete, die durch die Bildung des Reifes hervorgerufen war. Er bildete sich sofort auf den Außenwandungen des Quarzrohres, welches sich im leeren Quarzgefäße befand. Um dies zu vermeiden, probierte ich, in das letztere einige Kubikcentimeter flüssiger Luft einzugießen und dann das leere Quarzrohr vorsichtig einzusenken. Darauf konnte man das Quarzrohr mit der tief siedenden Flüssigkeit füllen, ohne irgend eine Bildung des Reifes zu bemerken. Das Niveau der flüssigen Luft im äußeren Gefäße stand natürlich niedriger als die Quarzplättchen.

Durch eine Anzahl von Aufnahmen bei successiver Änderung der Schichtdicke oder Belichtungsdauer wurde der Einfluß dieser Größen auf die Endabsorption ermittelt. Im allgemeinen ist die Wirkung der Belichtungsdauer nicht beträchtlich. Die Lage der Absorption bei verschiedenen Schichtdicken ist in folgender Tabelle angegeben.

Tabelle I.

N	Schichtdicke	Durchgelassene Strahlung bis
1	2 mm.	$\lambda = 2476$ A.E (Pb)
2	8 »	$\lambda = 2502$ » (Zn)
3	16 »	$\lambda = 2502$ » (Zn)
4	30 »	$\lambda = 2573$ » (Cd)
5	100 [1] »	$\lambda = 2712$ » (Zn)

[1] In dieser Schichtdicke konnte nur verflüssigte Luft untersucht werden, denn das Volumen des dazu benutzten Gefäßes betrug ca. 1,8 Liter und die Flüssigkeit konnte nur in die umgebende Atmosphäre verdampfen. Dieses Gefäß wurde mir von Herrn Prof. v. Kowalski zur Verfügung gestellt und soll in einer späteren Arbeit beschrieben werden.

Da, wie erwähnt wurde, bei größeren Schichtdicken (30 und 16 mm) viele schwächere Linien des Emissionsspektrums nicht zum Vorschein kamen, tauchte nun die Frage auf, ob wir hier in diesem Falle mit einer allmählichen oder einer selektiven Absorption zu tun haben.

Wiederholte Aufnahmen mit einer anderen Lichtquelle (Bogenlicht zwischen Elektroden aus Eisen und Titanoxyd) sprechen für die letztere Annahme. Es kamen zum Vorschein vier schwache Banden bei $\lambda = 256\ \mu\mu$, $\lambda = 260\ \mu\mu$, $\lambda = 264\ \mu\mu$ und $\lambda = 268\ \mu\mu$, deren Grenzen aber nicht zu ermitteln waren. Dazu war eine andere Lichtquelle unentbehrlich.

Die eingehendere Untersuchung der Absorption der verflüssigten Luft wurde im Zusammenhange mit der Absorptionsuntersuchung des Sauerstoffs nochmals vorgenommen, nachdem ich eine bessere Lichtquelle ausgearbeitet hatte. (Siehe Absorption des Sauerstoffs.)

2. Sauerstoff.

Darstellung und Verflüssigung.

Dieses Gas wurde auf gewöhnliche Weise durch Erhitzen von Kaliumchlorat gewonnen ; allerdings mußten spezielle Vorsichtsmaßregeln angewendet werden, um es von den Verunreinigungen, die aus Chlor, Chlorwasserstoff und Ozon bestehen können, zu befreien.

Das sich entwickelnde Gas wurde zunächst durch eine 50 cm lange, mit Glaswolle und Asbest gefüllte Glasröhre geleitet, um von vorhandenen Suspensionen befreit zu werden. Dann gelangte es durch eine Reihe von U-Röhren, die mit konzentrierter Natronlauge beschickt waren, ferner durch eine Waschflasche mit Jod-

kalilösung in einen geräumigen, ca. 125 Liter enthaltenden Glockengasometer, in welchem als Sperrflüssigkeit Wasser mit einer dicken Schicht Paraffinöl diente. Die Jodkalilösung zeigte mit Stärke keine blaue Färbung. Bevor man den Sauerstoff im Gasometer zu sammeln begann, wurde die Luft in der ganzen Leitung samt Gasometer durch Sauerstoff ersetzt. Vor der Verflüssigung wurde das Gas noch gereinigt und getrocknet, indem es aus dem Gasometer (Fig. 4) durch die U-Röhre **a** mit Glasperlen und konzentrierter Natronlauge, durch das U-Rohr **b** mit festem Natriumhydroxyd und das U-Rohr **c** mit Glasperlen und Phosphorpentoxyd geleitet wurde. Es gelangte durch die Röhre mit dem Hahn **d** in den Verflüssiger [1] **e**, welcher in ein mit flüssiger Luft gefülltes Dewar'sches Cylindergefäß eingetaucht werden konnte. Durch die Leitung **f** war der Verflüssiger durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen mit dem Vakuumgefäße **g** verbunden. Durch eine **T**-Röhre stand dieses einerseits mit der Atmosphäre (Hahn **h**), andererseits mit einem Vakuummeter in Verbindung. Das letztere bestand aus einer 80 cm langen Glasröhre, deren unteres Ende in ein Becherglaschen mit Quecksilber eingetaucht war und zur Prüfung der Dichte der Leitungen und zur Orientierung bei der Verflüssigung diente.

Es wurde beim Verflüssigen des Sauerstoffs auf folgende Weise verfahren:

Zunächst wurde durch zweckmäßiges Einstellen der Hähne **d**, **i** und **h** die in allen Teilen der Verflüssigungsapparates und im Vakuummeter vorhandene Luft durch Sauerstoff ersetzt. Nachdem die Hähne **h** und **i** ge-

[1] Siehe Tad. v. Estreicher, Rozpr. Akad. (Krakau). **44** A, 127 (1904).

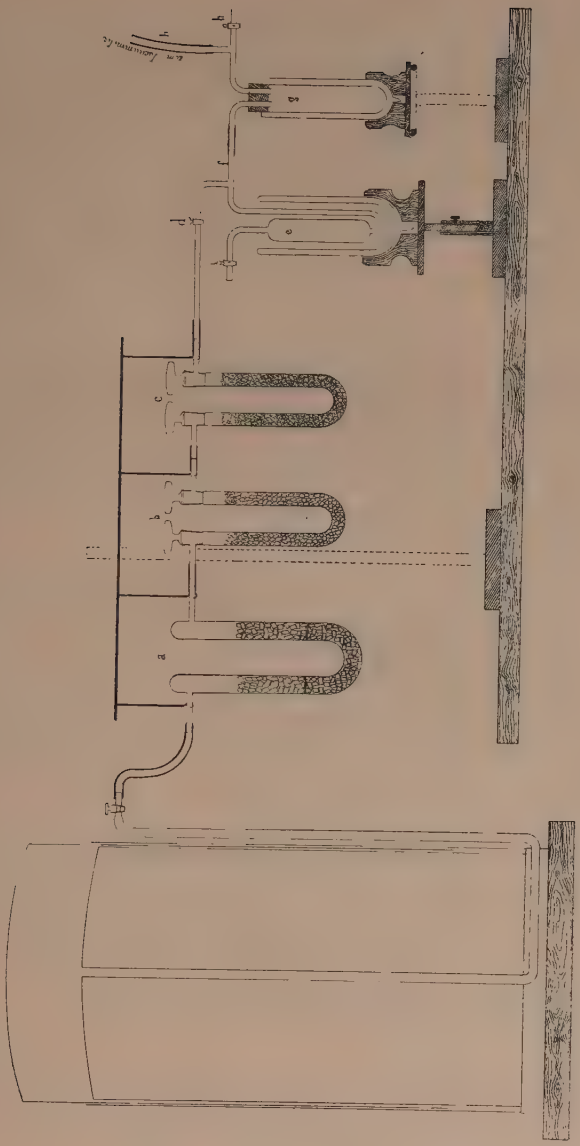


Fig. 4.

schlossen und alle übrigen geöffnet waren, tauchte man den Verflüssiger **e** in flüssige Luft ein. Zuerst, solange die Luft an Stickstoff reich war, ging die Verflüssigung sehr rasch von statten, nach und nach aber ging sie langsamer vor sich, da sich die Temperaturdifferenz zwischen der Siedetemperatur des Sauerstoffs und der flüssigen Luft verminderte. Sobald die nötige Menge des verflüssigten Sauerstoffs in **e** vorhanden war, wurde sie durch einfaches Siphonieren aus dem Verflüssiger **e** durch die mit Baumwolle isolierte Röhre **f** in das Vakuumgefäß **g** übergeführt. Es genügte dazu, bei geschlossenen Hähnen **i** und **d** und bei geöffnetem Hahn **h** das noch flüssige Luft enthaltende Vakuumgefäß langsam sinken zu lassen; darauf wurde der flüssige Sauerstoff durch den Druck des sich im breiteren Teile des Verflüssigers entwickelnden Sauerstoffdampfes hinausgetrieben.

Die Größe des Verflüssigers wurde so gewählt, daß $^3/_4$ seines Inhaltes genügte, um das Dewar'sche Absorptionsgefäß zu füllen.

In Fällen, wo die Absorptionsuntersuchungen mit dem Dewar'schen Quarzgefäße unternommen werden sollten, konnte dieses unmittelbar anstelle des Gefäßes **g** auf den Kautschukstopfen aufgesetzt werden. Bei den Untersuchungen im Quarzrohre war es aber bequemer, den Sauerstoff ins Vakuumgefäß **g** aufzunehmen und es später in das sich im Quarzvakuumgefäße befindliche Quarzrohr einzugießen. War der verflüssigte Sauerstoff durch Spuren von festem Kohlendioxyd getrübt, so wurde er mittels Filtrierpapier filtriert.

Absorption.

Die bisherigen Untersuchungen der Lichtabsorption des Sauerstoffs beziehen sich hauptsächlich auf den Gaszustand dieses Stoffes und knüpfen an die Untersuchungen des Sonnenspektrums an [1].

Im flüssigen Zustande wurde Sauerstoff nur auf die Absorption der sichtbaren Strahlen untersucht und zwar von Olszewski [2] in 12 und 30 mm dicken Schichten und von Liveing und Dewar [3] in Schichten von 3 und 6 Zoll. Die letzteren Forscher fanden außer den 5 von Olszewski angegebenen Banden : bei **A** (Fraunhof.), 628, 577, 535 und 480 $\mu\mu$ noch eine, die ungefähr der Fraunhofer'schen **B** entspricht.

Eine eingehende Untersuchung im Ultraviolett wurde für große Massen von Sauerstoffgas von Liveing und Dewar angestellt. Die beiden dazu benutzten Röhren waren 1,65 bezw. 18 m lang und konnten sehr hohen Druck aushalten. Das Spektrum der nicht absorbierten Strahlen eines Bogenlichtes wurde photographiert. Außer einer kontinuierlichen Absorption, welche

bei 1,65 m Schichtd. u. 85 Atm. Druck mit $\lambda = 2664$ A. E.
» 1,65 m » » 140 » » » $\lambda = 2704$ A. E.
» 18 m » » 90 » » » $\lambda = 3361$ A. E.

begann [4], wurden bei $\lambda = 382$ $\mu\mu$, zwischen $\lambda = 364$ $\mu\mu$ und $\lambda = 360$ $\mu\mu$ und bei $\lambda = 344$ $\mu\mu$ Banden gefunden. Die erste und dritte waren schwach ; sie entsprachen

[1] Literatur: H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie III, 1905.
[2] K. Olszewski, Wied. Ann. **33,** 570 (1888); **42,** 663 (1891).
[3] G. D. Liveing and J. Dewar, Phil. Mag. **34,** 205 (1892); **40,** 268 (1895).
[4] G. D. Liveing and J. Dewar Phil. Mag. **26,** 286 (1888).

den Banden **L** und **O** im Sonnenspektrum ; die zweite war stark. Es gelang den Forschern weder im sichtbaren noch im ultravioletten Gebiete eine der Banden in Linien zu zerlegen.

Die Gasmasse, welche bei 18 m Schichtdicke und 90 Atm. Druck von den Lichtstrahlen durchdrungen wurde, entsprach ungefähr der Masse des Sauerstoffs der Atmosphäre, der in einer Säule von gleichem Querschnitt enthalten ist. Doch waren in diesem Falle die Absorptionsbanden viel stärker, und die Endabsorption war im Vergleich mit dem Sonnenspektrum gegen das Rot hin verschoben, was man wohl der erhöhten Dichte zuschreiben könnte.

Als ich durch Vorversuche den Einfluß der Belichtungsdauer auf die Lage der Endabsorption des flüssigen Sauerstoffs ermittelte, untersuchte ich denselben in Schichtdicken von 30, 16, 8 und 2 mm.

Bei einer Belichtungsdauer von 10 Min. wurde noch durchgelassen :

bei 30 mm Schichtdicke $\lambda = 2614$ A. E. (Pb) schwach
» 16 » » $\lambda = 2573$ A. E. (Cd) schwach
» 8 » » $\lambda = 2573$ A. E. (Cd)
» 2 » » $\lambda = 2533$ A. E. (Fe) schwach

Bei kürzeren Expositionszeiten verschwinden die letzten schwachen Linien und es kommen folgende drei Banden zum Vorschein :

zwischen $\lambda = 2693$ A. E. (Fe) und $\lambda = 2668$ A. E. (Cd)
» $\lambda = 2650$ A. E. (Pb) » $\lambda = 2628$ A. E. (Fe)
» $\lambda = 2598$ A. E. (Fe) » $\lambda = 2586$ A. E. (Fe)

Die Grenzen dieser Banden konnten wegen ihrer verhältnismäßig schwachen Absorption weder mit dem Funken- noch mit dem Bogenlicht ermittelt werden.

Hier konnte die erwähnte Funkenentladung zwischen Aluminiumelektroden in Wasser gute Dienste leisten; in zweifelhaften Fällen wurde auch das Acetylen-Sauerstoffglühlicht angewendet.

Zuerst wurde festgestellt, daß die Banden des Sauerstoffs mit denjenigen der verflüssigten Luft korrespondierten und daß, wenn eine durch das Lösungsmittel resp. die Temperatur hervorgerufene Differenz in ihrer Lage vorhanden sein sollte, sie nicht bei der Dispersion des benutzten Quarzspektrographen ermittelt werden konnte. Da ferner Stickstoff im Ultraviolett in den in Betracht kommenden Schichtdicken durchsichtig ist (S. 58), konnte ich für das Studium des Sauerstoffs neben demselben auch flüssige Luft gebrauchen und somit nicht nur die Schichtdicke, sondern auch die Konzentration ändern, was von Wichtigkeit war, da ich nur innerhalb der engen Grenzen von 30 und 2 mm die absorbierende Schicht ändern konnte. Auf diese Weise gelang es mir, außer den von Liveing und Dewar für den Gaszustand des Sauerstoffs angegebenen Banden (bei $\lambda = 382$, 362 und 344 $\mu\mu$) noch zehn andere zu ermitteln.

Bei längerer Belichtungsdauer mit der Aluminium-Lichtquelle kamen die dem Sonnenspektrum entsprechenden schwachen Banden **L** und **O** nicht zum Vorschein, deswegen wurde das Gebiet bis $\lambda = 320$ $\mu\mu$ mit einer Nernstlampe als Lichtquelle studiert bei Benutzung der größten Schichtdicke des Sauerstoffs. Es kamen dann acht Banden zum Vorschein, von denen — wegen der ungenügenden Dispersion im sichtbaren Gebiete — nur die drei im Ultraviolett liegenden ausgemessen werden konnten:

1. $\lambda = 3825$ bis $\lambda = 3800$ A. E.
2. $\lambda = 3625$ bis $\lambda = 3600$ A. E.
3. $\lambda = 3450$ bis $\lambda = 3430$ A. E.

Die Bande 2 ist stark ; die erste und besonders die dritte sind schwächer. Wie es scheint, sind alle drei gegen das Ultraviolett hin abschattiert ; von der zweiten läßt sich dies mit Sicherheit sagen.

Die Banden, welche bei Verwendung von Acetylen-Sauerstoffglühlicht und Aluminiumfunken in Wasser als Lichtquellen zum Vorschein gebracht wurden, liegen im Bezirke von $\lambda = 287$ $\mu\mu$ bis $\lambda = 247$ $\mu\mu$ neben einander. Bei Verwendung der größten in Betracht kommenden Schicht (30 mm) von Sauerstoff treten die erste bei $\lambda = 285$ $\mu\mu$ sehr schwach und vier andere bei $\lambda = 279$ $\mu\mu$, $\lambda = 276{,}3$ $\mu\mu$, $\lambda = 273{,}5$ $\mu\mu$ und $\lambda = 268{,}5$ $\mu\mu$ hervor ; bei $\lambda = 267$ $\mu\mu$ wird noch Licht durchgelassen. Verringert man die absorbierende Schicht (resp. Konzentration) nach und nach, so verschwinden die ersten Banden, und es treten allmählich neue in der Richtung der kürzeren Wellenlängen hervor, wobei auch die Endabsorption in derselben Richtung verschoben wird. Durch solches Verfahren gelang es mir, wie schon bemerkt, zehn Banden zu entdecken, deren drei letzte einer 2 mm dicken Schicht frisch hergestellter flüssiger Luft entsprechen. Totale Absorption findet in diesem Falle bei $\lambda = 247$ $\mu\mu$ statt.

Wenn man bei verschiedenen Schichtdicken noch die Belichtungsdauer verlängerte, wurden in einigen der zehn Banden schmale Streifen Licht durchgelassen, wodurch die breiten Banden in Gruppen — jede aus drei Banden bestehend — gelöst wurden. Die Ergebnisse meiner Messungen und der Messungen von

Janssen[1]. Baccei[2], Liveing und Dewar[3] und Olszewski[4], welche sich sowohl auf das sichtbare als auch auf das ultraviolette Spektrum beziehen, sind in Tabelle II zusammengestellt.

Die letzteren Untersuchungen des Sauerstoffs auf selektive Absorption führte ich aus mit einem Quarzspektropraphen von der Firma Hilger in London von bedeutend größerer Dispersion als diejenige des früher von mir angewandten Steinheil'schen Spektrographen. Er hatte nur einen Übelstand, nämlich daß durch die ungleiche Krümmung der Platten in der Kassette man Spektren mit scheinbar verschiedener Dispersion erhielt, was die Ausmessung derselben bedeutend erschwerte. Deswegen wurde nun, um keinen Fehler zu begehen, in jedes Absorptionsspektrum ein schmales Funkenspektrum einphotographiert oder von beiden Seiten des Absorptionsspektrums je ein Funkenspektrum aufgenommen.

Der Übergang vom Dunkeln zum Hellen in den Absorptionsbanden und die durchgelassenen schwachen Streifen waren nicht sehr scharf und daher in dem Mikroskop des Meßapparates schwer zu ermitteln. Deswegen wurden die Bandenkanten und die Mitten der durchgelassenen Streifen bei unbewaffnetem Auge mittels einer spitzen Nadel auf der Gelatineschicht angezeigt und dann deren Abstände auf der Teilmaschine ausgemessen.

Wegen der geringen Schärfe der Bandenkanten kann eine größere Genauigkeit der Messungen als ca. 3 A. E.

[1] J. Janssen, Rep. Britt. Ass. 547 (1888).
[2] P. Baccei, N. Cim. **9,** 177 (1899).
[3] G. D. Liveing and J. Dewar, Phil. Mag. **26,** 286 (1888).
[4] K. Olszewski, Wied. Ann. **42,** 663 (1891).

nicht beansprucht werden ; für die drei ersten Banden (Tabelle II, Nr. 8, 9 und 10) ist die Fehlergrenze vielleicht noch größer, da die Dispersion in diesem Bezirke bedeutend geringer ist ; daher sind auch die Zahlen auf 5 A. E. abgerundet worden. Im allgemeinen sind die in der Tabelle II angegebenen Zahlen die Mittelwerte vieler Messungen.

Die Ermittlung der Bandenkanten bei $\lambda = 2839$ A.E. und $\lambda = 2809$ A. E. wurde durch die starke, nach Rot verbreiterte Linie des Emissionsspektrums des Aluminiumfunkens in Wasser erschwert ; leider konnte hier das Acetylen-Sauerstoffglühlicht nicht viel helfen, da sein Spektrum in diesem Bezirke auch nicht linienfrei ist.

In den Banden Nr. 12 und 17 kamen die zweiten Streifen nur auf einigen Aufnahmen kaum sichtbar zum Vorschein ; derjenige in der letzteren Bande konnte nicht ausgemessen werden. Für die letzten Banden Nr. 19 und 20 habe ich auch die Lage der Kanten nicht ermitteln können.

Wenn ich die von mir gefundenen Banden mit den schon vorhandenen Messungen vergleiche, so zeigt es sich, daß die drei ersten (Nr. 8, 9 und 10) denen von Liveing und Dewar für gasförmigen Sauerstoff angegebenen entsprechen. Die Kante der zweiten scheint bei flüssigem Sauerstoff in der Richtung der kürzeren Wellenlängen verschoben zu sein ; für die übrigen geben Liveing und Dewar die Lage der Kanten nicht an.

Obgleich Liveing und Dewar mit bedeutend größeren absorbierenden Sauerstoffmassen gearbeitet haben, als diejenige war, welche einer 30 mm dicken Schicht flüssigen Sauerstoffs entspricht, beobachteten sie dennoch keine von den folgenden zehn Banden. Wie erwähnt wurde (S. 43), trat in zweien ihrer Untersuchungen die vollständige Absorption nur bei $\lambda = 2664$

Tabelle II.

N.	Gasförmig			Flüssig		
	Janssen (μμ)	Baccei (A. E.)	Liveing u. Dewar (μμ)	Olszewski (μμ)	Ciechomski (A. E.)	
1	—	—	**A**	**A**	—	Durchgel. Strahl. b. λ
2	—	—	**B**	—	—	—
3	632—622	—	641,0—619,0	634—622	—	—
4	580—572	5795—5780	586,5—563,5	581—573	—	—
5	—	—	535,0—528,0	bei 535	—	—
6	482—478	4795—4780	482,0—471,0	481—478	—	—
7	—	—	448,0—445,5	—	—	—
8	—	—	bei 382,0 **L**	—	3825—3800	—
9	—	—	364,0—360,0	—	3625—3600	—
10	—	—	bei 344,0 **O**	—	3450—3430	—
11	—	—	—	—	2875—2839	—
12	—	—	—	—	2809—2777	2796 und 2787 ?
13	—	—	—	—	2767—2760	—
14	—	—	—	—	2752—2719	2741 » 2730
15	—	—	—	—	2700—2670	2690 » 2681
16	—	—	—	—	2655—2625	2644 » 2634
17	—	—	—	—	2610—2585	2600 » ?
18	—	—	—	—	2571—2546	—
19	—	—	—	—	bei 2518	—
20	—	—	—	—	bei 2490	—
					Vollst. Abs. von 2470 an	

A. E. resp. $\lambda = 2704$ A. E. ein, also könnten noch die Banden Nr. 11, 12, 13 und 14 beobachtet werden. Ob nun diese Banden tatsächlich nur dem flüssigen Sauerstoff zugehören, bleibt fraglich, denn es konnte die von Liveing und Dewar gebrauchte Lichtquelle die Ursache sein, daß sie ihrer geringen Intensität wegen nicht zum Vorschein gebracht wurden.

Um mir über den Einfluß des Aggregatzustandes auf die Lage der Endabsorption Aufschluß zu verschaffen, habe ich eines meiner Resultate mit denen von Liveing und Dewar verglichen. Die Endabsorption, welche einer Schicht gasförmigen Sauerstoffs von 165 cm Dicke und 140 Atm. Druck entspricht, liegt bei $\lambda = 2704$ A. E. (S. 43), sie ist also ungefähr dieselbe, welche in meinen Versuchen eine 10 cm dicke Schicht flüssiger Luft aufwies ($\lambda = 2712$ A. E.).

Obgleich die flüssige Luft durch Verdampfen beim Füllen des Absorptionsgefäßes und während der 8 Min. dauernden Exposition sauerstoffreich geworden war, konnte die in dieser Schichtdicke absorbierende Menge Sauerstoff lange nicht derjenigen im erwähnten Versuche von Liveing und Dewar äquivalent sein, welch letztere einer ca. 30 cm dicken Schicht reinen flüssigen Sauerstoffs entspricht. Aus diesem Vergleich ist ersichtlich, daß die erhöhte Dichte bei dem verflüssigten Sauerstoff die Absorptionsgrenze gegen die längeren Wellenlängen verschiebt.

3. Stickstoff.

Darstellung und Verflüssigung.

Der Stickstoff ist eines der am schwierigsten in hohem Reinheitsgrade darzustellenden Gase. Seine Gewinnung aus Luft durch Entziehen ihres zweiten Haupt-

bestandteiles — des Sauerstoffs — und aller sonstigen Beimengungen wie : Kohlensäure, Ammoniak, Wasserdampf fand ich bei so großen in Betracht kommenden Mengen als unzweckmäßig, ganz abgesehen davon, daß der in dieser Weise erzeugte Stickstoff noch Argon und andere edlen Gase enthalten würde.

Bei der Darstellung des Stickstoffes durch Zersetzung von stickstoffhaltigen Verbindungen hat man die Schwierigkeit, ihn von Stickoxyd zu reinigen, welcher bei allen Vorgängen entsteht, wo Stickstoff das Hauptprodukt bildet. Stickoxyd ist ein dauerhafter Körper und kann nur mittels Durchleiten des Gases durch eine rotglühende, mit Eisen und Kupfer gefüllte Röhre zersetzt werden.

Aus der Zusammenstellung verschiedener von G. Knorre [1] ausgeführter Versuche ergibt sich, daß die geeignetste Darstellungsweise von reinem Stickstoff das Erhitzen von 1 Teil Natriumnitrit, 1–2 Teilen Ammoniumsulfat und 1 Teil Kaliumchromat ist. Von den als Absorptionsflüssigkeiten für Stickoxyd geeigneten Lösungen ist eine angesäuerte Ferrosalzlösung nur mit großer Vorsicht zu benutzen, da sie das absorbierte Stickoxyd nur locker bindet und beim Schütteln an indifferente Gase leicht wieder abgibt. Knorre empfiehlt das Waschen des Gases mit verdünnter Schwefelsäure oder mit einem Gemisch von 5 Volumina gesättigten Kaliumbichromats und 1 Volumen konzentrierter Schwefelsäure. Dadurch wird nicht nur das Ammoniak aufgenommen, sondern auch eventuell vorhandene Spuren von Stickoxyd zerstört.

Die Versuchsanordnung bei der Darstellung des Stickstoffs war folgende :

[1] G. Knorre, Chem. Ind. **25,** 531 und 550 (1902).

In einem Rundkolben von 5 Liter Inhalt wurden Natriumnitrit, Ammoniumsulfat und Kaliumchromat in dem oben angeführten Verhältnis in Wasser gelöst. Der Kolben mußte sehr vorsichtig erwärmt werden, um ein zu rasches Entwickeln des Gases zu vermeiden. Das Gas passierte durch einen Windkessel und drei mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumbichromat beschickte Waschflaschen in vier hintereinander geschaltete Ausfrierapparate, die in flüssige Luft bis zu $^3/_4$ ihrer Höhe eingetaucht waren. Die beiden ersten (in Fig. 5 **c** und **d**) waren gewöhnliche cylindrische, am unteren Ende ein wenig erweiterte Gefäße, wie sie oft zur Verflüssigung der Gase angewendet werden; die zwei letzten (**e** und **f**) waren die sogenannten Ausfriertaschen (nach K. Fischer) [1]. Die Verbindungsleitungen waren mit Baumwolle isoliert. Der Gasstrom in den Ausfriergefäßen tritt öfters aus engeren Röhren in weitere Gefäße, deren Wände mit flüssiger Luft stark abgekühlt sind, sodaß das Gas auf eine genügend tiefe Temperatur gebracht wird, um alle Verunreinigungen ausfrieren zu lassen.

Weiter gelangte das Gas durch einen Verbrennungsofen und eine Ferrosulfatlösung mit Krystallen im Überschuß beschickte Waschflasche in den schon bei der Sauerstoffdarstellung beschriebenen Glockengasometer. Die erste Hälfte des Verbrennungsrohres war mit Klavierdrahtstückchen, die zweite mit Kupfer gefüllt. Das Eisen und das Kupfer wurden vor dem Gebrauche mit reinem Wasserstoff sorgfältig reduziert. Es zeigte sich, daß die Metalle nicht angegriffen wurden und daß der Verbrennungsofen überflüssig war. Die Waschflasche mit Ferrosulfatlösung wurde eher zum

[1] H. Ebert, Anleit. z. Glasblasen, Leipzig 1904, S. 56 u. 57.

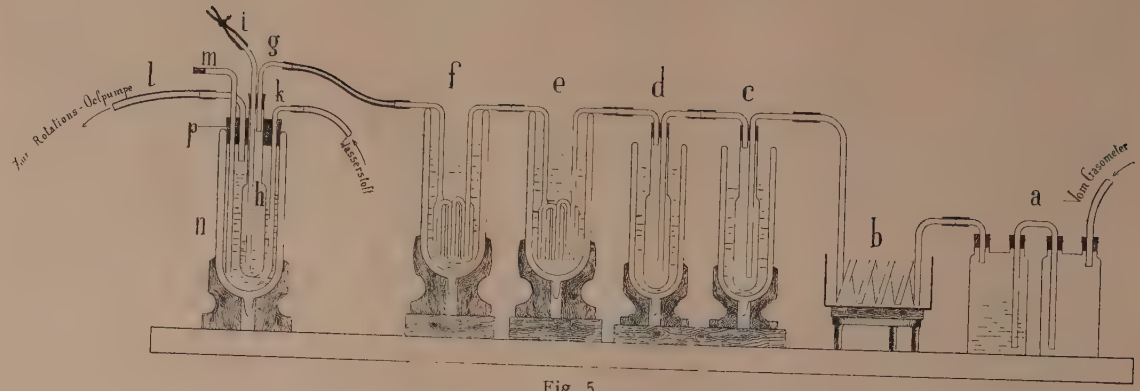

i
g
m
l
k
f
e
d
c
Zur Rotations-Oelpumpe
p
Wasserstoff
h
n
b
a
Vom Gasometer

Fig. 5.

Orientieren beim Durchgange des Gases als zur Reinigung desselben eingeschaltet. Selbstverständlich wurde auch in diesem Falle der Gasometer vorher mit Stickstoff sorgfältig ausgespült, bevor man dieses Gas in demselben ansammelte. Durch mit der Bunte'schen Bürette angestellte Versuche konnte kein Sauerstoff nachgewiesen werden.

Der in der beschriebenen Weise erhaltene und gereinigte Stickstoff wurde unmittelbar vor der Verflüssigung noch gereinigt und getrocknet.

Er passierte aus dem Gasometer durch die mit alkalischer Pyrogallollösung beschickte Waschflasche **a**, welche eventuell vorhandene Spuren von Sauerstoff entfernen konnte und die Durchgangsgeschwindigkeit des Gases zu beobachten erlaubte. Dann gelangte er in die mit einem Gemisch von Eis und Calciumchlorid gekühlte Spirale **b**, in welcher sich der Wasserdampf kondensierte, und auf solche Weise das Verstopfen des ersten Ausfrierapparates mit Eis verhindert wurde. Durch die mit flüssiger Luft gekühlten Ausfriergefäße **c**, **d**, **e**, **f**, deren obere Teile gegen Wärmeaustausch mit Watte isoliert waren, durch den Druckschlauch und die Röhre **g** wurde der Stickstoff in den mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehenen Verflüssiger geleitet, welcher mit Luft, die unter vermindertem Drucke siedete, gekühlt wurde. In die zweite Bohrung des Gummistopfens ging eine mit Kautschuk und Quetschhahn abgeschlossene Glasröhre, die zum Abhebern des verflüssigten Stickstoffs dienen sollte.

Meine ersten Versuche der Stickstoffverflüssigung waren insofern mißlungen, als ich die mir nötige Menge des flüssigen Stickstoffs nicht erhalten konnte wegen der zu kleinen Dimensionen des Verflüssigers, den ich von der Firma Burger bezogen hatte. Aus diesen

Versuchen ergab sich auch noch, daß die Förderleistung unserer Wasserpumpen (sogar zweier parallel geschalteten) zu gering war, um durch Erniedrigung des Siededruckes die flüssige Luft bedeutend abzukühlen. Durch die Veränderlichkeit des Druckes in der Wasserleitung wurden oft Siedeverzüge hervorgerufen.

Ich stellte mir einen Verflüssiger von ca. 80 ccm Inhalt her, wie er in Fig. 5 **h** zu sehen ist. Als Behälter für die flüssige Luft möchte eine geräumige Dewar'sche Flasche von ein paar Liter Inhalt am günstigsten sein. Leider besaßen alle die mir zur Verfügung stehenden einen für die Einführung des Verflüssigers zu engen Hals. Deswegen wurde anstelle der Flasche ein cylindrisches Dewar'sches Gefäß **n** von ½ Liter Inhalt und 6 cm Diameter gebraucht. Dasselbe wurde mit einem mit 4 Bohrungen versehenen Kautschukstopfen luftdicht verschlossen. In die größte Bohrung war der Verflüssiger **h** eingesetzt; durch die zweite ging das unten in eine Kapillare ausgezogene Röhrchen **k**, welches durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure mit einem Wasserstoff entwickelnden Kipp'schen Apparat in Verbindung stand. Durch das Einleiten des Wasserstoffstromes wurde die Gefahr der Siedeverzüge vollständig beseitigt, wie bereits von Olszewski [1] und anderen beobachtet worden ist. Die weitere Röhre **l** war mit einer elektrisch betriebenen Rotations-Ölpumpe von Siemens-Schuckert verbunden, welche ich anstelle der Wasserpumpen verwendete und die mir vorzügliche Dienste geleistet hat.

Da die im Gefäße **n** enthaltene flüssige Luft nicht genügen konnte, um größere Mengen Stickstoff zu verflüssigen, wurde die schon an Sauerstoff zu reiche Luft

[1] Siehe z. B. Phil. Mag. **39**, 202. 1895.

durch eine andere ersetzt, und zwar als sich die Abnahme der Verflüssigungsgeschwindigkeit an dem Passieren durch die Waschflaschen **a** bemerkbar machte. Um diese Operation möglichst zu verkürzen, habe ich in die vierte Bohrung des Stopfens **p** eine bis auf den Boden des Gefäßes **n** reichende Röhre **m** eingesetzt, welche während der Verflüssigung mit einem kleinen Kautschukstopfen luftdicht verschlossen war. Um das Gefäß **n** zu entleeren, genügte es, die Leitung **l** nach der Ölpumpe hin abzuschließen und die Röhre **m** zu öffnen; es wurde dann die flüssige Luft durch ihren eigenen Dampfdruck von **n** herausgepreßt. Ein Erwärmen des Kautschukstopfens **p** vermittels der Hand ermöglichte es, ihn zu lösen und ein wenig aufzuheben, um das Gefäß mit anderer flüssigen Luft zu füllen. Während dieser Operation mußte natürlich ein Teil des verflüssigten Stickstoffes verdampfen; er ging aber nicht verloren, indem er durch die ganze Leitung den Rückweg in den Glockengasometer machte.

Vor dem Verflüssigen wurde die ganze Leitung zuerst mit einem Manometer auf Dichte der Verbindungen geprüft und in derselben die Luft durch Stickstoff ersetzt. Dies geschah mittels einer Wasserpumpe, denn der Druck im Glockengasometer war so klein, daß er den Druck der Flüssigkeitssäule in der Waschflasche **a** nicht überwinden konnte.

Das Füllen der Quarzgefäße geschah entweder durch Einhebern des flüssigen Stickstoffs vermittels der Röhre **i**, oder durch direktes Eingießen aus dem Verflüssiger **h**, nachdem derselbe geöffnet und samt dem Stopfen **p** herausgehoben wurde. Im letzteren Falle war die Gefahr der Verunreinigung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft gering, weil die Operation kürzer war.

Nach dem Füllen wurden die Absorptionsgefäße mit einem Wattestopfen geschlossen und vor den Spektrographen gebracht.

Absorption.

Die Einwirkung des Stickstoffs auf die Absorption, wenn er in Verbindungen auftritt, ist vielfach untersucht worden, und es ist bekannt, daß er, in verschiedenen Gruppen vorkommend, im allgemeinen die Absorption im Ultraviolett verstärkt. Das elementare Stickstoffmolekül aber ist noch sehr wenig untersucht worden [1], und zwar nur in Gasform.

Nach P. Baccei [2] zeigt gasförmiger Stickstoff im Sichtbaren keine Absorption. Kreusler [3] untersuchte nach seiner photoelektrischen Methode die Absorption quantitativ und fand, daß Stickstoff in einer 20,45 cm dicken Schicht 2,2 % bei $\lambda = 186$ $\mu\mu$ absorbiert. Im brechbarsten Bezirke des Spektrums soll der Stickstoff im Gaszustande nach V. Schumann [4] bis $\lambda = 162$ $\mu\mu$ durchsichtig sein, jedoch werden einige Strahlen größerer Wellenlängen absorbiert.

Bei den in Betracht kommenden Untersuchungen gelangte der Stickstoff nur in zwei Schichtdicken (30 und 16 mm) zur Untersuchung, deren Ergebnisse in der Tabelle III niedergelegt sind. Als Lichtquelle diente die Funkenentladung zwischen Elektroden aus Eisen und Eder'scher Legierung.

Aus diesen Messungen ergab sich die große Durchlässigkeit des Stickstoffs für die brechbarsten Wellen-

[1] H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, III, 312 (1903).
[2] P. Baccei, N. Cim. **9**, 186 (1899).
[3] H. Kreusler, Ann. Phys. **6**, 419 (1901).
[4] V. Schumann, Nature **69**, 262 (1904).

längen des von mir untersuchten Spektralgebietes. Der Stickstoff würde sich auch am besten als Kühlungsmittel für Studien im Ultraviolett eignen, wenn er leichter in größere Mengen dargestellt werden könnte.

Tabelle III.

N.	Schichtd.	Bel.-Dauer	Durchgelassene Strahlung
1	30 mm.	$2\,^1/_2$ Min.	Das ganze Spektrum samt kont. Grunde bis $\lambda = 2195$ A. E. und die Linien $\lambda = 2144$ (Cd), $\lambda = 2138$ (Zn) und $\lambda = 2097$ (Zn).
2	30 mm.	1 Min.	Dasselbe mit $\lambda = 2097$ (Zn) schwächer.
3	30 mm.	15 Sek.	Bis $\lambda = 2265$ (Cd).
4	16 mm.	$2\,^1/_2$ Min.	Bis $\lambda = 2240$ (Cd) und die Linien: $\lambda = 2204$ (Pb), $\lambda = 2195$ (Cd) u. $\lambda = 2144$ (Cd).
5	16 mm.	1 Min.	Bis $\lambda = 2265$ (Cd).
6	16 mm.	15 Sek.	Bis $\lambda = 2265$ (Cd).

Aus der Tabelle wird ersichtlich, daß bei den kürzesten Wellenlängen die Absorption des Quarzes in Betracht gezogen werden muß, denn die Absorptionsgrenze liegt zum Beispiel im Falle **1** weiter im Ultraviolett als im Falle **4**, wo die absorbierende Schicht des flüssigen Stickstoffs fast zweimal kleiner war; die Strahlen mußten aber eine größere Schicht von Quarz (Vakuumgefäß und Probierrohr Fig. 2) durchdringen.

4. Chlor.

Darstellung und Verflüssigung.

Chlor wurde durch Einwirkung von reiner Chlorwasserstoffsäure auf Mangandioxyd, welches mittels starker Salpetersäure gereinigt worden war, dargestellt [1].

Das Mangandioxyd befand sich in einem durch Zuschmelzen hermetisch abgeschlossenen Kolben mit einem seitlich angeschmolzenen Hahntrichter, durch welchen man die Chlorwasserstoffsäure einfließen ließ. Bei gelindem Erwärmen erhielt man einen ziemlich regelmäßigen Gasstrom. Das mittels Kupfersulfatlösung [2] gewaschene und in U-Röhren mit Calciumchlorid und reinem Phosphorpentoxyd getrocknete Chlorgas wurde in die Verflüssigungsvorrichtung (Fig. 6) geleitet.

Dieselbe bestand aus dem Verflüssiger **b** und der mit ihm verbundenen Kondensationsspirale **d**, die mittels eines Kautschukpfropfens in dem mit einer Watteschicht isolierten Blechcylinder **i** befestigt war. Der Blechcylinder **i** und das Vakuumgefäß **h** dienten zur Aufnahme der betreffenden Kühlmittel. Die Dreiweghähne **a** und **c** erlaubten, die Leitung mit den Waschflaschen **e** und **f** zu verbinden. Die Kondensationsspirale **d** besaß am unteren Ende einen doppelt durchbohrten Gummistopfen **p**, welcher als Verschluß für das betreffende Absorptionsgefäß diente ; durch die zweite Bohrung war dasselbe mit den Waschflaschen **g** verbunden, in welchen der Dampf des verflüssigten Gases absorbiert wurde. Zwischen sämtliche Waschflaschen

[1] M. W. Travers, Exp. Untersuchungen v. Gasen, Braunschweig 1905, s. S. 40 und 46.

[2] H. Moissan, Chimie minérale **I**, 89 (1904).

und die Leitung der Verflüssigungsvorrichtung wurden U-Röhren mit Trockenmittel (bei Chlor: Calciumchlorid) eingeschaltet, um eventuell Wasserdampf, der aus den Waschflaschen eindringen könnte, zu absorbieren.

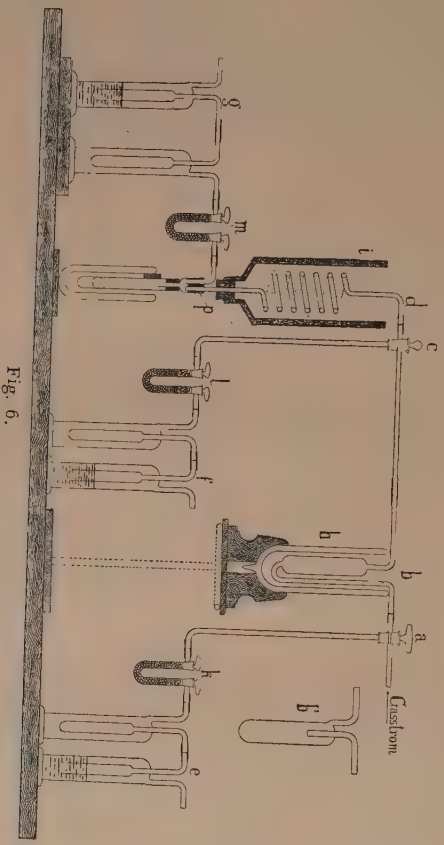


Fig. 6.

Der Gang der Verflüssigung war folgender:

Zunächst wurde das Chlorgas in den mit festem Kohlendioxyd und Äther gekühlten Verflüssiger **b** ge-

leitet und verflüssigt ; während dessen war der Dreiweghahn so gestellt, daß der nicht verflüssigte Teil des Gases in den mit Natriumhydroxydlösung beschickten Waschflaschen **f** absorbiert wurde. Nachdem eine genügende Menge Chlor verflüssigt wurde, ließ man das noch im Kolben befindliche Gas durch Einstellung des Hahnes **a** in die Waschflaschen **e** passieren. Darauf wurde die Kondensationsspirale **d** durch Kohlendioxyd und Äther abgekühlt und mittels des Hahnes **c** mit dem Verflüssiger **b** verbunden. Durch Senken des Vakuumgefäßes **h** mit der Kältemischung wurde die Flüssigkeit im Verflüssiger **b** zum Sieden gebracht und in das betreffende Quarzabsorptionsgefäß hinüberdestilliert. Da das Quarzprobierrohr nicht weit genug war, um auf den Stopfen **p**, dessen Durchmesser für das Quarzvakuumgefäß berechnet war, aufgesetzt zu werden, wurde es mittels eines Glasrohres (Fig. 6) befestigt, welches durch Baumwolle gegen Wärmeaustausch isoliert wurde.

Chlor, wie auch die folgenden von mir behandelten Gase wurden in einem solchen Quantum dargestellt, daß man aus der Mittelfraktion eine für die Untersuchungen genügende Menge erhalten konnte ; auf diese Weise konnte ich sicher sein, daß die Gase rein waren.

Stickstoff und Sauerstoff ausgenommen, konnten alle zur Untersuchung gelangten Gase aus den Absorptionsgefäßen nicht in die Atmosphäre verdampft werden, sondern sie mußten mittels einer entsprechenden Flüssigkeit absorbiert werden. Es wurden im voraus zwei Waschflaschen **a** (Fig. 7), deren Höhe der Höhe des Quarzvakuumgefäßes mit oder ohne Quarzprobierrohr angepaßt war, mit einer Absorptionsflüssigkeit auf einem Holzbrette **c** vorbereitet. Sobald der Quarzrecipient mit dem verflüssigten Gase gefüllt war, wurde er vom Stopfen **p** (Fig. 6) gelöst und rasch mit einem

andern Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen Bohrung eine mit den Waschflaschen (Fig. 7) verbundene Röhre **b** ging.

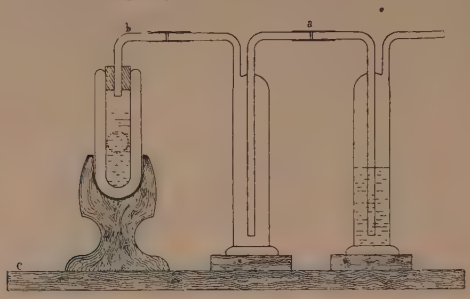


Fig. 7.

Nachdem man sich überzeugt hatte, daß der Verschluß dicht war (in einigen Fällen wurde der obere Teil des Gummistopfens reichlich mit Vaselin eingefettet) und daß alles verdampfende Gas in den Waschflaschen absorbiert wurde, brachte man das Brett **c** mit den darauf stehenden Gefäßen in das Dunkelzimmer, wo die spektralen Untersuchungen stattfanden.

Frühere Erfahrungen hatten mich gelehrt, daß ein Zerspringen des mit einer tief siedenden Flüssigkeit gefüllten Quarzprobierrohres nicht ausgeschlossen war. Wenn ein derartiger Fall auch bei den schon beschriebenen Gasen nicht gefährlich war (Stickstoff, Sauerstoff), so mußte man doch bei einigen der folgenden Gase Vorsichtsmaßregeln treffen, um wenigstens den am leichtesten verletzbaren Teil des Spektrographen, den Spalt, vor Beschädigung zu wahren. Zu diesem Zwecke habe ich ein dünnes Quarzplättchen unter Vermittlung einer Vaselinschicht gegen die Stirnfläche des Spaltrahmens geklebt; dadurch waren die Spaltbacken gegen Einwirkung der Dämpfe völlig geschützt, während die Spaltbreite geändert werden konnte.

Wie nützlich diese Vorrichtung war, zeigte sich bei der Absorptionsuntersuchung des Chlorwasserstoffs. Das Quarzprobierrohr zersprang an der Stelle, wo die Quarzplättchen angelötet waren, und obgleich man das Gefäß mit der verdampfenden Chlorwasserstoffsäure sofort aus dem Dunkelzimmer entfernte, wurden doch die unlackierten Teile der Spalteinrichtung (Blende, Mikrometertrommel) angegriffen, die Spaltbacken blieben jedoch unverletzt.

Absorption.

Das Absorptionsspektrum des Chlors ist schon wiederholt Gegenstand der Untersuchungen gewesen. Es beziehen sich alle diese Untersuchungen auf den Gaszustand dieses Elements. So wurde die Absorption im Ultrarot von J. Tyndall[1], K. Angström und W. Palmaer[2], im sichtbaren Bezirke von W. H. Miller[3] W. A. Miller[4], E. Robiquet[5], Morren[6], Gernez[7], im Ultraviolett von Liveing und Dewar[8] studiert. Aber die eingehendste Untersuchung wurde von Elisabeth Laird[9] vorgenommen und bezieht sich auf das sichtbare und ultraviolette Spektrum.

Liveing und Dewar untersuchten die Absorption des Chlorgases auf photographischem Wege und ge-

[1] J. Tyndall, Phil. Trans. **152,** I, 59-98 (1862).
[2] K. Angström, u. W. Palmaer, Oefvers. Kon. Vet. Ak. Förhandl. N° 6. 389-395. 1893.
[3] W. H. Miller, Phil. Mag. **2,** 381 (1833).
[4] W. A. Miller. Phil. Mag. **27,** 81 (1845).
[5] E. Robiquet, C. R. **49,** 606 (1859).
[6] A. Morren, C. R. **68,** 376 (1869).
[7] D. Gernez, C. R. **74,** 660 (1872).
[8] Liveing and Dewar. Chem. News, **47,** 121 (1883).
[9] Elisabeth Laird, Astr. J. **14,** 85 (1901).

brauchten als Lichtquelle den Eisenfunken. Sie fanden eine Bande von $\lambda = 3580$ A. E. bis $\lambda = 3020$ A. E., welche sich bei zunehmender Chlormenge nach beiden Seiten hin verbreiterte, freilich schneller nach den weniger brechbaren Wellenlängen ; bei gesteigerten Chlormengen dehnte sich die Bande

von $\lambda = 3968$ bis $\lambda = 2755$ A. E.
von $\lambda = 4415$ bis $\lambda = 2665$ A. E.
von $\lambda = 4650$ bis $\lambda = 2630$ A. E.

aus und konnte bei der größten benutzten Menge des Chlors nicht über $\lambda = 2550$ A. E. gebracht werden. Leider geben Liveing und Dewar nicht die Mengen an, mit denen sie ihre Untersuchungen vornahmen. Hier ist Elis. Laird viel gründlicher ; sie untersuchte Chlor in verschiedenen Schichtdicken bei verschiedenem Druck und gibt in einer Tabelle die Grenzen der Absorptionsbanden, welche verschiedenen Schichtdicken bei Atmosphärendruck entsprechen.

272 cm	$\lambda = 4990$ bis	.... A. E.
103 cm	$\lambda = 4700$ bis	.... A. E.
60 cm	$\lambda = 4650$ bis	$\lambda = 2599$ A. E.
40 cm	$\lambda = 4420$ bis	$\lambda = 2630$ A. E.
14 cm	$\lambda = 4115$ bis	$\lambda = 2750$ A. E.
7 cm	$\lambda = 3850$ bis	$\lambda = 2881$ A. E.
3,5 cm	$\lambda = 3718$ bis	$\lambda =$ .... A. E.

Bei zunehmendem Druck oder zunehmender Schichtdicke wird die Bande breiter : stark nach Rot, allmählich nach den kürzeren Wellenlängen. Durch Druckabnahme wurde die Bande zwar schmäler, verfiel aber nicht in Linien.

Das verflüssigte Chlor untersuchte ich in einer Schichtdicke von 16 mm. Obgleich ich nicht nur das Funkenlicht, sondern auch das Bogenlicht bei längerer Exposition anwendete, wurden keine Lichtstrahlen im Ultraviolett durchgelassen. Es wurde schon erwähnt, daß die Handhabung solcher verflüssigter Gase, deren Dämpfe in Waschflaschen absorbiert werden müssen, einige Schwierigkeiten bietet, wenn man die Schulz'schen Körper einführen und dadurch die Schichtdicke vermindern will. Da aber Liveing und Dewar bei den größten von ihnen untersuchten Mengen Chlor keine kontinuierliche Absorption im Ultraviolett fanden, dachte ich, die erwähnte Bande auch bei flüssigem Chlor in geringerer Schichtdicke zu finden und untersuchte daher dieses Element auch in einer Schicht von 2 mm.

Die erste Untersuchung zeigte für die sichtbaren Strahlen eine Durchlässigkeit bis $\lambda = 4058$ A. E. (Pb), wo ein Absorptionsband, welches sich bis $\lambda = 2749$ A. E. (Cd) ausdehnt, eintritt. Zwischen $\lambda = 2749$ und $\lambda = 2502$ A. E. werden die stärkeren Linien des Eisens und der Eder'schen Legierung nicht absorbiert. Bei Anwendung von Bogenlicht wurde das Gebiet von $\lambda = 275$ $\mu\mu$ bis $\lambda = 247$ $\mu\mu$ durchgelassen.

Da das verflüssigte Chlor im Absorptionsgefäße siedete und die Dampfblasen beinahe die Größe der zu untersuchenden Schichtdicke hatten, konnte leicht der Fall eintreten, daß die Lichtstrahlen nur eine kapillare Schicht durchdrangen. Um sicher zu sein, wurde das Quarzprobierrohr im Dewar'schen Gefäß das nächste Mal mittels flüssiger Luft resp. fester Kohlensäure ein wenig abgekühlt, sodaß das Chlor eine niedrigere Temperatur als die Siedetemperatur annahm und auch während der ganzen Untersuchung nicht siedete. Ob-

gleich die Expositionszeit mit Funken- und Bogenlicht verlängert wurde, wurde jetzt doch im Ultraviolett kein Strahl durchgelassen ; die Absorption beginnt bei $\lambda = 472$ μμ.

Soweit mir bekannt, ist die Absorption des flüssigen Chlors im Sichtbaren auf photographischem Wege bisher noch nicht untersucht worden ; hier bot sich mir nun eine Möglichkeit, diese Untersuchung vorzunehmen, was ich denn auch ausführte.

Die einzige Angabe über Absorption des flüssigen Chlors fand ich bei Gänge [1]. In einer Schichtdicke von 15 mm soll das Chlor von 686 μμ bis 512 μμ durchsichtig sein ; an beiden Enden von 686 μμ bis 697 μμ und 512 μμ bis 503 μμ ist das Spektrum abschattiert und verschwindet an diesen Grenzen.

Ich untersuchte zuerst das flüssige Chlor mit einem Gitterspektroskop von Zeiß, konnte aber die Grenzen der Absorption nicht so scharf bestimmen wie Gänge, denn Unterschiede der Lichtintensität beeinflußten die Grenze der Absorption. Deshalb entschloß ich mich, die Untersuchung mit einem Spektrographen zu wiederholen, dessen Dispersion ein 6 cm langes Spektrum für das Gebiet von $\lambda = 670$ μμ bis $\lambda = 402$ μμ zu erhalten gestattete. Es wurden die Aufnahmen auf sensibilisierten Platten (Wratten und Wainwright Panchromatic) gemacht, wobei eine Nernstlampe als Lichtquelle diente. Es zeigte sich, daß nicht nur die Schichtdicke, sondern auch die Expositionszeit einen beträchtlichen Einfluß auf die Absorptionsgrenzen ausübt, woraus man sieht, daß die Absorption von beiden Seiten allmählich einsetzt.

[1] C. Gänge, Lehrbuch der angewandten Optik in der Chemie, 1886. Braunschweig. Habilitationsschrift, Jena 1878.

Die Resultate sind in untenstehender Tabelle zusammengestellt. Im sichtbaren Bezirk wurden keine Banden gefunden. Die auf den Platten hervortretenden Banden gehören nicht dem Chlor, sondern den panchromatischen Platten an, welche nicht für alle Wellenlängen des sichtbaren Spektrums gleich empfindlich sind. Dasselbe bezieht sich auf die allochromatischen Platten derselben Firma, welche ich zu der nämlichen Untersuchung gebrauchte.

Tabelle IV.

N.	Schichtdicke	Lichtquelle	Bel.-Dauer	Durchgelassene Strahlung bis
1	16 mm.	Nernstlampe	5 Min.	$\lambda = 510\ \mu\mu$
2	» »	»	1 »	$\lambda = 513$ »
3	2 »	»	30 »	$\lambda = 455$ »
4	» »	»	5 »	$\lambda = 470$ »
5	» »	»	1 »	$\lambda = 480$ »
6	» »	Bogenlicht	5 »	$\lambda = 460$ »
7	» »	Funkenlicht	5 »	$\lambda = 4722$ A. E.
8	Kapil.	»	5 »	$\lambda = 4058$ A. E. und von $\lambda = 2749$ bis $\lambda = 2502$ A. E.

Meine Resultate, mit denen von Liveing und Dewar verglichen, ergeben, daß die allgemeine Absorption im Ultraviolett bei flüssigem Chlor im Vergleich mit gasförmigem stark zunimmt: eine Schicht Chlor in gasförmigem Zustand, welche im Sichtbaren von $\lambda = 465\ \mu\mu$ an absorbiert, läßt noch jenseits $\lambda = 260\ \mu\mu$ durch; dagegen wird von einer Schicht flüssigen Chlors, welche bis $\lambda = 460\ \mu\mu$ durchlässig ist, alles im Ultraviolett absorbiert.

5. Chlorwasserstoff.

Darstellung und Verflüssigung.

Dieses Gas wurde hergestellt durch Einwirkung reiner konzentrierter Schwefelsäure auf reine konzentrierte Salzsäure, indem man die Schwefelsäure aus einem Tropftrichter zu der Salzsäure zufließen ließ. Durch passendes Stellen des Tropftrichterhahnes konnte man einen ruhigen, konstanten Strom erzielen.

Aus dem Entwicklungskolben ging das Gas durch konzentrierte Schwefelsäure und durch U-Röhren mit Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd in den in Fig. 6 abgebildeten Verflüssigungsapparat. Der Verflüssiger und die Kondensationsspirale wurden mit Alkohol und flüssiger Luft gekühlt.

Absorption.

Chlorwasserstoff wurde auf Absorption im Ultrarot von Tyndall[1], Julius[2], Angström[3] und Palmaer untersucht; die Salzsäure von Miller[4], von Soret[5] im Ultraviolett und von Abney und Festing[6] im Ultrarot[7].

[1] J. Tyndall, Phil. Trans. **152,** 59 (1862).

[2] W. H. Julius, Arch. Neerl. **22,** 310 (1888).

[3] K. Angström und W. Palmaer, Oefvers. K. Vet.-Ak. Förhand. (1893), N° 6.

[4] W. Miller, Arch. sc. ph. nat. XVII, 333 (1863). Ref.

[5] S. L. Soret, Ach. sc. ph. et nat. **61,** 329 (1878).

[6] W. Abney and E. Festing, Phil. Trans. **172,** 887 (1881).

[7] Die wäßrigen Lösungen von Chlorwasserstoff, wie auch die anderen der folgenden Gase, enthalten nicht nur die intakten Moleküle, sondern auch die daraus entstandenen Ionen, was bei den Literaturangaben nicht außer Acht zu lassen ist.

Für verflüssigten Chlorwasserstoff gibt es keine Angaben. Im allgemeinen erwies sich die Salzsäure sogar in konzentrierter Lösung für die kurzen Wellenlängen sehr durchlässig; so absorbiert eine Schichtdicke von 10 mm konzentrierter Salzsäure nur bis $\lambda = 2097$ A. E. (Zn), bei verdünnten Lösungen wurden bei derselben Schichtdicke noch die Zinklinien $\lambda = 2063$ und $\lambda = 2024$ durchgelassen, sodaß die Salzsäure in Bezug auf Durchlässigkeit im brechbaren Bezirke des Spektrums mit Wasser vergleichbar ist.

Wie sich bei meinen Untersuchungen herausstellte, absorbiert verflüssigter Chlorwasserstoff im Ultraviolett auch sehr wenig. Selbst bei einer Expositionsdauer von 15 Sek. ließ eine 16 mm dicke Schicht noch die Cadmiumlinie $\lambda = 2265$ A. E. durch; dieselbe Linie verschwand auch noch nicht bei der beinahe doppelten Schichtdicke von 30 mm, nur erforderte sie eine längere Expositionsdauer bis 60 Sek.; dabei wurde das ganze Spektrum des Funkens durchgelassen, nur variierte seine Schwärzung mit der Belichtungsdauer.

6. Bromwasserstoff.

Darstellnng und Verflüssigung.

Bromwasserstoff wurde erhalten, indem man Brom auf roten, in Wasser aufgeschwemmten Phosphor tropfen ließ. Dazu wurde ein kleiner Kolben angewendet, wie er im Buche von Travers [1] beschrieben ist und wiederholt beim Einwirken von Flüssigkeiten auf feste Substanzen gebraucht wurde. (Siehe Chlor, S. 59.)

[1] M. W. Travers, Exp. Unters. von Gasen, Braunschweig. 1905. S. 36.

Das Gas passierte eine U-Röhre mit wässeriger Bromwasserstoffsäure, ein Rohr mit feuchtem, roten Phosphor, einen Windkessel (worin der etwa mitgerissene Phosphor zurückgehalten wurde), U-Röhren mit Calciumbromid und Phosphorpentoxyd und gelangte dann in die Verflüssigungsvorrichtung (Fig. 6), woselbst es in der schon beschriebenen Weise verflüssigt und überdestilliert wurde.

Als Kältemischung wurde feste Kohlensäure mit Äther angewendet. In den U-Röhren **k**, **l**, **m**, welche mit den Waschflaschen in Verbindung standen, befand sich entwässertes Calciumbromid.

Absorption.

Bromwasserstoff wurde nur in Gasform auf seine Absorptionsfähigkeit für Wärmestrahlen von Tyndall[1] untersucht.

Verflüssigter Bromwasserstoff ist in einer Schicht von 16 mm bis $\lambda = 2665$ A. E. (Fe) durchlässig; bei 30 mm Schichtdicke rückt die Absorptionsgrenze gegen das weniger brechbare Ende des Spektrums bis $\lambda = 2721$ A. E. (Fe). Bei der kürzesten Belichtung von 15 Sek. wurde noch $\lambda = 2749$ A. E. (Cd) durchgelassen, woraus erhellt, daß die Absorptionsgrenze ziemlich scharf ist; für den ganzen Bezirk von $\lambda = 2749$ A. E. aufwärts ist Bromwasserstoff sehr durchlässig.

7. Jodwasserstoff.

Darstellung und Verflüssigung.

Dieses Gas wurde durch Einwirkung von Jod auf in Wasser aufgeschwemmten amorphen Phosphor gewonnen[2].

[1] S. Tyndall, Phil. Trans. **152**, 59 (1862).
[2] A. Schnerr, Dissertation, Freiburg (Schweiz). 1910.

Das Jodwasserstoffgas wurde zunächst durch ein U-Rohr mit wässeriger Jodwasserstoffsäurelösung geleitet, dann über ein wenig angefeuchteten roten Phosphor und durch eine mit Eis und Calciumjodid auf ca. 12° abgekühlte Spirale, wo es von Phosphoniumjodid befreit werden sollte. Mittels Calciumjodid und Phosphorpentoxyd in U-Röhren getrocknet, gelangte es in die Verflüssigungsvorrichtung (Fig. 6).

Bei der Verflüssigung des Jodwasserstoffs bediente man sich besser eines, in der Figur 6 abgebildeten Verflüssigers **b'**, weil die Erstarrungstemperatur des Jodwasserstoffs bei —50.8°, also viel höher als die Temperatur der Kältemischung (festes Kohlendioxyd und Äther) liegt und deshalb das Einleitungsrohr des früher angewandten Verflüssigers leicht verstopft werden könnte.

Die Herstellung von wasserklarem Jodwasserstoff ist ziemlich schwierig, weil sich die Verbindung unter Einfluß von Licht oder Wärme leicht zersetzt. Da ich bei dem ersten Versuche eine leicht rosa gefärbte Flüssigkeit erhielt, die sich im Absorptionsgefäß während des Überdestillierens noch mehr zersetzte, modifizierte ich die Vorrichtung insofern, als ich einen zweiten Verflüssiger (wie **b** [1]) einschaltete und die Substanz einer zweimaligen Destillation unterzog. Da die ersten Portionen des überdestillierten Jodwasserstoffs beim ersten Versuch zur Abkühlung der Quarzgefäße gedient hatten, ging ein Teil des verflüssigten Gases verloren, und durch die Wärmeabgabe trat eine Zersetzung ein, was man an der Farbe der Flüssigkeit leicht wahrnehmen konnte. Um diese Zersetzung zu verhindern, wurden bei den nächsten Versuchen das Quarzvakuumgefäß und das Quarzprobierrohr mit flüssiger Luft bezw. einem Gemisch von Äther und festem Kohlendioxyd auf eine

tiefe Temperatur abgekühlt. Alle Rezipienten wurden mit schwarzem Papier vor Licht geschützt.

Auf diese Weise gelang es mir, vollständig klare flüssige Jodwasserstoffsäure darzustellen und dieselbe auf Absorption zu untersuchen.

Die U-Röhren **k**, **l** und **m** wurden mit entwässertem Calciumjodid gefüllt.

Absorption.

Für Jodwasserstoff finden wir keine Angaben, was man wahrscheinlich der verhältnismäßig leichten Zersetzbarkeit dieser Substanz zuschreiben kann. Es wurden, soweit mir bekannt ist, auch keine Jodwasserstofflösungen untersucht.

In den untersuchten Schichtdicken (16 und 30 mm) absorbierte verflüssigter Jodwasserstoff das Ultraviolett bis $\lambda = 3466$ A. E. (Cd) resp. $\lambda = 3573$ A. E. (Pb). Bei kürzerer Exposition war die Grenze fast gar nicht verschoben. Bis zu dieser Grenze werden alle Linien und der kontinuierliche Grund durchgelassen, was auf eine große Durchlässigkeit des Jodwasserstoffs für dieses Gebiet hinweist.

Ferner wurden noch Aufnahmen mit Jodwasserstoff gemacht, das durch Zersetzung einwenig rosa gefärbt war: ein Unterschied im Absorptionsspektrum wurde jedoch dabei nicht bemerkt.

Übersicht der Halogenwasserstoffe.

Die starke Absorption der Halogene wird durch das Eintreten eines Wasserstoffatoms in das Molekül verringert: die Halogenwasserstoffe erzeugen eine einseitige Absorption, deren Grenze sich mit steigendem

Molekulargewicht gegen das Rot verschiebt. Die Resultate sind in Tabelle V veranschaulicht.

Tabelle V.

N.	Schichtdicke	Chlorwasserstoff	Bromwasserstoff	Jodwasserstoff
		Durchgelassene Strahlung bis :		
1	30 mm.	$\lambda = 2265$ A. E. (Cd)	$\lambda = 2721$ A. E. (Fe)	$\lambda = 3573$ A. E. (Pb)
2	16 mm.	$\lambda = 2265$ » »	$\lambda = 2665$ » »	$\lambda = 3466$ » (Cd)

8. Schwefelwasserstoff.

Darstellung und Verflüssigung.

Dieses Gas wurde durch Einwirkung von Magnesiumchlorid auf Calciumsulfid nach der von J. Habermann[1] beschriebenen Methode hergestellt.

Krystallisiertes Magnesiumchlorid und Calciumsulfid wurden in einem geräumigen Kolben, welcher mit einer Sicherheitsröhre versehen war, in dem Verhältnis 2 : 1 mit Wasser zu einem dünnflüssigen Brei angerührt. Beim Erwärmen des Gemisches entwickelt sich Schwefelwasserstoff nach den Gleichungen :

$$\text{I. } MgCl_2 + nH_2O = Mg(OH)_2 + 2\,HCl + (n\text{-}2)H_2O$$

$$\text{II. } 2\,HCl + CaS = CaCl_2 + H_2S \quad .$$

Die Hydrolyse nach der Gleichung I findet praktisch genommen nur beim Erwärmen statt, sodaß man stets die Entwicklungsgeschwindigkeit des Gases durch entsprechendes Einstellen der Flamme regulieren kann.

Das sorgfältig mit Calciumchlorid getrocknete Gas

[1] J. Habermann, Chem. Ztg. Rep. **13,** 314 (1889); Chem. C. I, 82 (1890).

wurde mittels eines Gemisches von Äther und festem Kohlendioxyd verflüssigt und in die Absorptionsgefäße überdestilliert.

Absorption.

Schwefelwasserstoff wurde nur im Gaszustande untersucht und zwar von Tyndall[1] im Ultrarot, von Baccei[2] im Sichtbaren und von W. A. Miller[3] und Liveing und Dewar[4] im Ultraviolett.

Liveing und Dewar finden eine vollständige Absorption von $\lambda = 258\ \mu\mu$ und eine partielle im übrigen Teile des Spektrums. Wie schon erwähnt wurde, geben sie keine Details über ihre Arbeit, daher sind der Druck und die untersuchte Schichtdicke unbekannt.

Wie gewöhnlich, so wurden auch bei Schwefelwasserstoff Versuche vorgenommen, um den Einfluß der Expositionsdauer auf die erhaltenen Resultate zu ermitteln. Es zeigte sich gleich, daß wir es hier mit einer teilweisen Absorption zu tun haben, die sich über das ganze Ultraviolett erstreckt und bei den kürzesten Wellen in eine vollständige übergeht. Die Lage der Endabsorption ist also in diesem Falle nicht bestimmbar.

Als Lichtquellen wurde die Funkenentladung zwischen verschiedenen Metallelektroden, wie Zinn, Eisen, und der Eder'schen Legierung gebraucht; auch die Arons-Quecksilberlampe wurde angewendet.

Bei der Funkenentladung erhielt man ein Spektrum ungefähr bis $\lambda = 275\ \mu\mu$, je nach dem Metall und der Belichtungsdauer. Bei Anwendung der Aronslampe

[1] J. Tyndall, Phil. Trans. **152,** 59 (1862).
[2] P. Baccei, Nuovo Cim. **9,** 189 (1899).
[3] W. A. Miller, Phil. Mag. **25,** 304 (1863).
[4] G. D. Liveing and J. Dewar, Chem. News, **47,** 121 (1883).

dehnte es sich weiter aus, denn es wurden noch die vorhandenen kräftigen Quecksilberlinien durchgelassen.

Der Übersicht halber sind die Resultate in Tabelle VI zusammengestellt.

Die Angaben in der Tabelle beziehen sich auf die längsten Expositionszeiten: 10 Min. bei Funkenentladung und 5 Min. bei der mit 3 Amp. belasteten Aronslampe (110 Volt). Bei kürzeren Belichtungszeiten verschwanden manche weniger intensiven Linien und der kontinuierliche Grund.

Hier muß noch erwähnt werden, daß für die Aronslampe die Belastung und Expositionsdauer allein noch nicht maßgebend sind. Es hängt noch die Intensität und das Hervortreten der Linien von dem Zeitpunkt ab, von welchem an die Lampe in Gang gesetzt worden war: das Spektrum wird immer linienreicher und intensiver, nachdem sich die Lampe eingebrannt hat. So finden wir z. B. einen Unterschied in zwei Absorptionsspektren des Schwefelwasserstoffs, die nacheinander bei der gleichen Belichtungsdauer aufgenommen wurden; im zweiten kamen einige Linien mehr zum Vorschein, was nur der Veränderlichkeit der Lichtquelle zuzuschreiben ist; denn weder die Schichtdicke noch die Stellung des Absorptionsgefäßes wurde geändert.

Leider können auch hier die Resultate nicht mit anderen schon vorhandenen verglichen werden, denn die erwähnte Arbeit von Liveing und Dewar gibt, wie schon bemerkt, die Bedingungen der Untersuchung nicht an.

Tabelle VI.

N.	Schichtd.	Lichtquelle	Letzte durchgelassene Linie	Bemerkungen
1	30 mm.	Arons-Lampe	$\lambda = 2699$ A. E. (Hg)	Der kont. Grund wird v. $\lambda = 273\ \mu\mu$ an absorb.
2	»	Funken Sn.	$\lambda = 2840$ » (Sn)	» » $\lambda = 300\ \mu\mu$ »
3	»	» Eders L. u. Fe	$\lambda = 2749$ » (Cd)	» » $\lambda = 298\ \mu\mu$ »
4	16 mm.	Arons-Lampe	$\lambda = 2482$ » (Hg)	Durchgelassene Strahlung: Der kont. Grund bis $\lambda = 2699$ A. E. und die Linien: $\lambda = 2663$ (Pb), $\lambda = 2655$ (Hg), $\lambda = 2653$ (Hg), $\lambda = 2652$ (Hg), $\lambda = 2614$ (Pb), $\lambda = 2537$ (Hg), $\lambda = 2535$ (Hg).
5	»	Funken Sn.	$\lambda = 2706$ » (Sn)	
6	»	» Ed. L. u. Fe	$\lambda = 2693$ » (Fe)	
7	8 mm.	Arons-Lampe	$\lambda = 2378$ » (Hg)	Durchgelassene Strahlung: der kont. Grund bis $\lambda = 264\ \mu\mu$ u. die Linien $\lambda = 2663$ A.E. (Pb), $\lambda = 2655$ (Hg), $\lambda = 2653$ (Hg), $\lambda = 2652$ (Hg), $\lambda = 2614$ (Pb), $\lambda = 2537$ (Hg), $\lambda = 2535$ (Hg), $\lambda = 2482$ (Hg) und $\lambda = 2399$ (Hg).

9. Ammoniak.

Darstellung und Verflüssigung.

Ammoniak wurde durch Erhitzen eines Gemisches von Calciumhydroxyd und Ammoniumchlorid erzeugt.

Um reines Gas zu erhalten, muß man ein Ausgangsmaterial verwenden, welches frei von organischen Basen ist. Da das gewöhnliche Ammoniumchlorid organischer Herkunft immer Spuren dieser Verbindungen enthält und von ihnen nur schwierig befreit werden kann, wurde im vorliegenden Falle das reinste « pro anal. » von Kahlbaum bezogene Ammoniumchlorid verwendet. Die Untersuchungen von Soret [1], später von Hartley und Dobbie [2] zeigten, welchen Einfluß diese Verunreinigungen auf das Absorptionsspektrum, selbst wenn sie nur in ganz geringen Mengen vorkommen, ausüben können.

Ein breiartiges Gemisch von Ammoniumchlorid, Calciumoxyd und Wasser wurde in einem Kolben auf einem Sandbade erwärmt. Das sich entwickelnde Ammoniakgas wurde, nachdem es ein mit Ammoniakwasser beschicktes U-Rohr passiert hatte, von Wasserdämpfen in einem Windkessel und in einer mit Leitungswasser abgekühlten Spirale befreit und mittels geschmolzenen Kaliumhydroxyds und metallischen Natriums in Röhren getrocknet [3]. Das so gereinigte Gas wurde im Verflüssiger Fig. 6 verflüssigt und durch die gekühlte Spirale in die Quarzabsorptionsgefäße überdestilliert.

[1] J. L. Soret, Arch. sc. ph. et nat. **61**, 322 (1878).

[2] W. N. Hartley und J. J. Dobbie, J. chem. Soc. **77**, 318 (1900).

[3] H. Moissan, Chimie minérale I, 565 (1904).

Als Kältemischung wurde Äther und feste Kohlensäure angewendet. In den vor den Waschflaschen eingeschalteten U-Röhren befand sich geschmolzenes Kaliumhydroxyd.

Absorption.

Die Durchlässigkeit des Ammoniakgases für Wärmestrahlen wurde von Tyndall[1], Garibaldi[2], Schönn[3], Russel und Lapraik[4], Abney und Festing[5] und Coblentz[6] untersucht. Mit den ultravioletten Strahlen beschäftigten sich Soret[7], ferner Hartley und Dobbie[8], und zwar nur für wässerige Lösungen.

Soret findet für Ammoniakwasser, welches aus einer Gasfabrik stammte, eine Bande von $\lambda = 2749$ A. E. (Cd) bis $\lambda = 2321$ A. E. (Cd), spricht aber selbst die Meinung aus, daß diese Bande durch irgend eine Verunreinigung hervorgerufen wurde. Vollständige Absorption tritt wieder bei $\lambda = 2195$ A. E. (Cd) ein.

Hartley und Dobbie, welche sorgfältig gereinigtes Ammoniak gebrauchten, das sie durch Umkrystallisieren aus Ammoniumoxalat oder aus Hydroxylamin erhielten, fanden die Bande nicht und bewiesen, daß dieselbe von Verunreinigungen durch Pyridinbasen herrühren müsse, denn bei Hinzufügen einer kleinen Menge

[1] J. Tyndall, Phil. Trans. **152,** 59 (1862).
[2] P. M. Garibaldi, Nuovo Cimento **3,** 231 (1870).
[3] L. Schönn, Pog. Ann. **8,** 670 (1878). Wied. Ann. 6, 267 (1878).
[4] W. J. Russell and W. Lapraik, Nat. **22,** 368 (1880).
[5] W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172,** 887 (1881).
[6] W. W. Coblentz, Astr. J. **20,** 207 (1904).
[7] J. L. Soret, Arch. sc. ph. et nat. **61,** 350 (1878).
[8] W. N. Hartley and J. J. Dobbie, J. chem. Soc. **77,** 318 (1900).

dieser Stoffe zu reinem Ammoniak trat die von Soret beobachtete Bande hervor.

Von mir wurde das verflüssigte Ammoniakgas zuerst in beiden Schichtdicken (16 und 30 mm) bei verschiedenen Expositionszeiten untersucht, um mich von dem Einfluße der Belichtungsdauer auf die Lage der Endabsorption zu überzeugen und daraus schließen zu können, ob das Übergangsgebiet der teilweisen Absorption groß sei. Expositionen, die bei Anwendung der Funkenentladung von 15 Sek. bis 10 Min. variierten, zeigten, daß die Absorptionsgrenze bei Ammoniak ziemlich scharf ist, denn die Grenze verschob sich bei verlängertem Belichten fast gar nicht (ca. 15 A. E.); nur wurde das durchgelassene Spektrum intensiver geschwärzt.

Alle aufgenommenen Spektra zeigten die Grenze für

Schichtdicke 30 mm — $\lambda = 237$ $\mu\mu$.
» 16 mm — $\lambda = 235$ $\mu\mu$.

Es wurden auch noch andere Lichtquellen angewendet (wie Funkenentladung zwischen Aluminiumelektroden, die Quarzvakuumlampe von Heraeus), sowie die Expositionsdauer verlängert; doch gelang es in keinem Falle, die Grenze gegen das brechbarste Ende zu verschieben.

10. Schwefeldioxyd.

Darstellung und Verflüssigung.

Das Schwefeldioxyd wurde dargestellt durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Natriumbisulfit. Das Zufließen der Schwefelsäure aus einem Tropftrichter konnte man so regeln, daß man einen konstanten Strom erhielt. Aus dem Entwicklungskolben gelangte das Gas durch Waschflaschen und

U-Röhren mit Natriumbisulfitlösung, konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd in eine mittels eines Gemisches von krystallisiertem Calciumchlorid und Eis abgekühlte Kondensationsröhre, aus welcher es direkt in das betreffende Quarzabsorptionsgefäß tropfte. Das letztere war an die Kondensationsröhre mittels eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfens befestigt und durch die zweite Bohrung mit Waschflaschen verbunden, in welchen die verdampfende schweflige Säure in Natronlauge absorbiert wurde.

Absorption.

Die Absorption des Schwefeldioxyds wurde bisher für den Gaszustand und für wässerige Lösungen studiert und zwar von Tyndall[1] für Wärmestrahlen, von W. A. Miller[2], Liveing und Dewar[3], Soret[4] und Lowater[5] für ultraviolette Strahlen.

W. A. Miller untersuchte das Absorptionsspektrum auf photographischem Wege in 2 Fuß langen Messingröhren, die mit Quarzplatten abgeschlossen waren; er gibt nicht an, unter welchem Drucke sich das Gas befand. Als Lichtquelle wurde ein Funken meistens zwischen Silberelektroden gebraucht. Miller teilt mit, daß das Spektrum im Ultraviolett plötzlich abschneide. Liveing und Dewar fanden — unter Anwendung eines Eisenfunkens als Lichtquelle — zwei Banden: eine Bande zwischen $\lambda = 3179$ und $\lambda = 2630$ A. E., eine andere, schwächere, $\lambda = 3440$ bis $\lambda = 2300$ A. E.

[1] F. Tyndall, Phil. Trans. **152,** I, 59 (1862).
[2] W. A. Miller, Ref. Phil. Mag. **25,** 304 (1863).
[3] G. D. Liveing and J. Dewar, Chem. News **47,** 121 (1883).
[4] L. Soret, Arch. sc. ph. et nat. **61,** 346 (1878).
[5] Fr. Lowater, Astroph. J. **23,** 324 (1906). **31,** 311 (1910).

Neuerdings wurde von Lowater eine eingehende Prüfung des Absorptionsspektrums des Schwefeldioxyds vorgenommen. Der Spektrograph bestand aus einer Gitteranordnung mit Quarzoptik ; als Gefäße dienten Stahlröhren verschiedener Länge, die an beiden Enden mittels Quarzplättchen hermetisch verschlossen waren ; sie wurden mit sorgfältig gereinigtem Schwefeldioxyd unter verschiedenem Drucke gefüllt und vom Lichte eines Funkens (Zink-Cadmiumlegierung) durchsetzt.

Das Spektrum bestand bei hohem Druck (3–1 Atm.) aus einer breiten und einer Anzahl schmälerer Banden von verschiedener Breite und Intensität ; bei abnehmendem Drucke verschmälern sich die Banden und zerfallen teilweise in Streifen ; einige Streifen verschwinden sogar vollständig. Bei 3,2 und 1 Atm. Druck befindet sich der erste Streifen bei $\lambda = 3881$ A. E. ; die breite Bande beginnt bei 3 Atmosphären Druck von $\lambda = 3380$ A. E. an, und ihr Anfang verschiebt sich mit abnehmendem Drucke in der Richtung der kürzeren Wellenlängen. Eine Untersuchung in einer Schichtdicke von 207 cm bei 0,13 cm Druck und einer Schichtdicke von 20 cm bei 1,35 cm Druck zeigte, daß die Absorption in beiden Fällen nicht die gleiche war, obgleich die Rechnung dieselbe Molekülenzahl ergibt. ($207 \times 0{,}13 = 20 \times 1{,}35$). Die Absorption im zweiten Falle entspricht einer Absorption durch 207 cm Schichtdicke bei 0,03 cm Druck. Dabei sind manche Banden im ersten Falle gegen die kürzeren Wellenlängen verschoben.

Soret teilt die Angaben für wässerige Lösungen in einer Schicht von 1 cm mit. Eine gesättigte wässerige Schwefeldioxydlösung absorbiert das ganze ultraviolette Gebiet bis Cd 12 ($\lambda = 3286$ A. E.), eine verdünnte Lösung läßt bis $\lambda = 3133$ Ä. E. durch, dann folgt eine

Bande, die bis Cd 21 ($\lambda = 2419$ A. E.) reicht, Nr. 22, 23 werden durchgelassen, aber die weiteren Linien von Cd 24 ($\lambda = 2265$ A. E.) an wieder absorbiert.

Meine Untersuchungen beziehen sich auf flüssiges Schwefeldioxyd in den Schichtdicken von 2, 16 und 30 mm.

Bei der dünnsten Schicht von 2 mm wurden alle Linien des Emissionsspektrums samt dem kontinuierlichen Grunde bis zur Zinklinie $\lambda = 3303$ A. E. durchgelassen. Als die Schicht bis auf 16 mm vergrößert war, zeigte es sich, daß der absorbierte Bezirk vom nicht absorbierten durch eine Strecke getrennt war, wo die Größe der Absorption sich nach und nach änderte. Diese Strecke liegt zwischen den Linien $\lambda = 3842$ A. E. (Pb) und $\lambda = 3404$ A. E. (Cd), welche die letzte durchgelassene Linie ist. Bei 30 mm Schichtdicke prägt sich der Bezirk der teilweisen Absorption noch schärfer aus und erstreckt sich von $\lambda = 390$ $\mu\mu$ bis $\lambda = 346$ $\mu\mu$; jetzt werden nur die stärksten Linien $\lambda = 3842$, $\lambda = 3740$, $\lambda = 3683$, $\lambda = 3639$ A. E. des Bleies und $\lambda = 3613$, $\lambda = 3466$ A. E. des Cadmiums in diesem Bezirke durchgelassen, fast alle Eisenlinien dagegen absorbiert.

Um sicher zu gehen, daß in der Strecke der teilweisen Absorption keine Banden vorhanden sind, wurde außerdem noch die Nernstlampe als Lichtquelle gebraucht und Aufnahmen mit variierenden Belichtungszeiten gemacht (15 Sek. — 30 Min.). Ich erhielt aber dieselben Resultate: eine teilweise und eine vollständige Absorption mit ungefähr denselben Grenzen, welche durch die Schichtdicke und Expositionsdauer ein wenig beeinflußt wurden; Banden wurden indes nicht beobachtet.

IV. Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind kurz zusammengefaßt folgende:

1. Es wurden verschiedene Lichtquellen für Absorptionsstudien untersucht:

a) Das Acetylen-Sauerstoffglühlicht übertrifft an Ausdehnung das Spektrum des Wasserstoff-Sauerstoffglühlichts, ist aber bei $\lambda = 235$ $\mu\mu$ wenig intensiv.

b) Der kondensierte Aluminiumfunken in Wasser in der beschriebenen Anordnung liefert ein bis $\lambda = 214$ $\mu\mu$ reichendes einigermaßen kontinuierliches Spektrum; allerdings ist es schon bei $\lambda = 220$ sehr schwach. Wegen seiner verhältnismäßig großen Intensität eignet es sich sehr gut sogar für Absorptionsuntersuchungen, deren Belichtungsdauer beschränkt ist. In meinen Untersuchungen betrug im allgemeinen die Belichtungsdauer $\frac{1}{2}$ — 1 Minute (ohne Kondensor); die höchste war 3 Minuten.

2. Es wurde die ultraviolette Lichtabsorption verschiedener verflüssigter Gase untersucht:

a) Die verflüssigte Luft zeigt das Absorptionsspektrum des Sauerstoffs.

b) Sauerstoff weist teilweise und selektive Absorption auf. Es wurden 13 Banden ausgemessen, von denen fünf ihrerseits sich in Bandengruppen auflösen lassen. Äquivalente Mengen flüssigen und gasförmigen Sauerstoffs haben nicht dieselbe Endabsorption: bei flüssigem Sauerstoff verschiebt sich die Absorptionsgrenze in der Richtung der weniger brechbaren Wellenlängen.

c) Stickstoff erwies sich als durchlässig im Ultraviolett; die Absorption macht sich nur im äußersten Ultraviolett bemerkbar.

d) Chlor wurde auf photographischem Wege für das sichtbare und ultraviolette Spektrum untersucht. Im sichtbaren Gebiete traten keine Banden hervor. ImUltraviolett findet starke Absorption statt; eine 2 mm dicke Schicht absorbiert alles; bei kleinerer Schichtdicke kam die für gasförmiges Chlor beobachtete Bande zum Vorschein.

e) Durch Verbinden der Halogene mit Wasserstoff wird ihre starke Absorptionsfähigkeit aufgehoben. Es tritt Absorption im ultravioletten Gebiete ein, und die Grenze verschiebt sich um so mehr nach dem sichtbaren Teile des Spektrums, je größer das Molekulargewicht des Halogenwasserstoffs ist.

f) Schwefelwasserstoff erzeugt teilweise Absorption im Ultraviolett, welche in eine vollständige übergeht. Seine Absorption ist bedeutend größer als die des Wassers: die Einführung eines Atoms Schwefel für ein Atom Sauerstoff bedingt eine Vermehrung der Absorption.

g) Stickstoff, dessen Molekül sehr wenig die kurzen Wellenlängen absorbiert, verbindet sich mit Wasserstoff zu Ammoniak, welcher durch eine starke Absorption im Ultraviolett charakterisiert ist.

h) Schwefeldioxyd erzeugt schon im Anfange des ultravioletten Spektrums eine teilweise Absorption, welche in eine vollständige übergeht.

1. Funkenspektrum einer Legierung von Cadmium, Zink und Blei.
2. Spektrum des Aluminiumfunkens im Wasser.
3. Spektrum des Acetylen-Sauerstoffglühlichts.
4. Funkenspektrum von Zinn und einer Legierung von Cadmium, Zink und Blei.
5. Funkenspektrum Nr. 4.
6. Absorptionsspektrum des flüssigen Sauerstoffs, 30 mm Schichtdicke.
7. Absorptionsspektrum der flüssigen Luft, 30 mm Schichtdicke
8. Absorptionsspektrum des flüssigen Sauerstoffs, 2 mm Schichtdicke } Lichtquelle Nr. 2.
9. Absorptionsspektrum des flüssigen Sauerstoffs, 30 mm Schichtdicke Lichtquelle Nr. 3.
10. Funkenspektrum Nr. 4.

1.
2.
4810
3613
3345
2801
2749
2573
2558
2502
2313
2288
2265
2195
2138

3.
4.
4810
3613
3175
3033
2840
2801
2749
2573
2558
2502
2422
2313
2288
2265

5.
6.
7.
8.
4810
3613
3610
2840
2801
2749
2707
2659
2614
2573
2546
2502

9.
10.
3801
3613
3610
3466
3404

INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite
I. *Einleitung*	7
II. *Versuchsanordnung*	10
1. Spektrograph	10
2. Justierung des Spektrographen	11
3. Lichtquelle	12
4. Absorptionsgefäß	25
5. Ausmessen der Wellenlängen	30
III. *Absorptionsuntersuchungen*	34
1. Luft	34
2. Sauerstoff	39
3. Stickstoff	50
4. Chlor	59
5. Chlorwasserstoff	68
6. Bromwasserstoff	69
7. Jodwasserstoff	70
8. Schwefelwasserstoff	73
9. Ammoniak	77
10. Schwefeldioxyd	79
VI. *Zusammenfassung*	83

CURRICULUM VITAE.

Am 10. Dezember 1879 wurde ich Leon Ciechomski in Działyń (Russ.-Polen) geboren. Meine Schulbildung verdanke ich dem IV. Gymnasium zu Warschau. Nachdem ich meiner Militärpflicht als Einjährig-Freiwilliger genügt hatte, bezog ich im September 1900 das Polytechnikum zu Warschau, welches ich nach 9 Semestern mit dem Titel « diplomierter Ingenieur » verließ, um dann zwei Jahre in der Zuckerindustrie tätig zu sein. Da mir das Verbleiben in der Technik nicht zusagte, bezog ich im Jahre 1907 die Universität Freiburg in der Schweiz, um dort Naturwissenschaften und speziell Physik zu studieren. Hier wurde ich im Jahre 1908 zum Assistenten am physikalischen Institut ernannt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren :

Anisimow, Bewad, Biernacki, Boguski, Isajew, Jerczykowski, Kasmin, Korotkiewicz-Noczewnoj, Lagorio, De Launay, Meyer, Palladin, Solonina, Wulff und Wagner in Warschau ;

Bistrzycki, Daniels, von Estreicher, Glücksmann, Gockel und von Kowalski in Freiburg.

Allen meinen Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulusdruckerei.